





GRUNDRISS

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.



GRUNDRISS

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

VON

DR. JUL. POST,

PRIVATDOCENT DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN.

I. Hälfte: **Fabrikation der Rohproducte.**

Mit 41 dem Texte eingefügten Holzstichen und 46 Uebersichtstabellen, einer Holzstichtafel und zwei Tafeln in Steindruck.

II. Hälfte: **Fabrikation der Endproducte.**

Mit 44 dem Texte eingefügten Holzstichen und 4 Uebersichtstabellen, 8 Holzstichtafeln und zwei Tafeln in Steindruck.

BERLIN

VERLAG VON ROBERT OPPENHEIM.

1879.

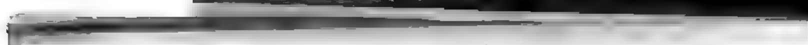


Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ERSTE HÄLFTE.

FABRIKATION DER ROHPRODUCTE.







Vorwort.

Neben den vorzüglichen Werken der chemischen Technologie, die wir von ausgezeichneten Forschern (Wagner, Knapp, Stohmann, Bolley, Birnbaum, Kerl, Engler u. A.) besitzen, fehlt bislang ein dem Wöhler-Fittig'schen Grundriss der allgemeinen Chemie entsprechendes kurzes und doch möglichst vollständiges Buch, welches eine rasche und genaue Uebersicht gestattet und gleichzeitig als Leitfaden beim Unterrichte benutzt werden kann. Als solcher zunächst in den Vorlesungen des Verf. zu dienen, ist die Bestimmung des vorliegenden kleinen Grundrisses. — Um den Umfang desselben thunlichst einzuschränken, wurde die Ausdrucksweise so knapp wie nur irgend möglich gewählt, Alles der allgemeinen Chemie angehörende (wie allgemeine Eigenschaften, Darstellungen im Kleinen u. s. w.), soweit es nicht von besonderem Interesse für die Technologie war, ausgeschlossen, die Besprechung mechanischer Hergänge sehr kurz gefasst und nur die chemische Grossindustrie, in der nach Verfahren gearbeitet wird, welche ausschliesslich auf billige Massenerzeugung ausgehen und daher von den im wissenschaftlichen Laboratorium gebräuchlichen meist abweichen, zum Gegenstand der Besprechung gemacht.

Die Technologie ist ein Theil der Nationalöconomik, der Productionslehre. Demgemäss ist versucht worden, den Gegenstand noch strenger, als es bisher bereits vielfach geschehen ist, von diesem Gesichtspunkte aus zu behandeln und die Anordnungsweise dem Wesen der chemischen Industrie möglichst anzupassen. Die Aufgabe eines technischen Betriebes besteht nicht vorzugsweise in der Darstellung eines bestimmten Productes (wie z. B. Natriumchlorid), sondern in der möglichst öconomischen Verarbeitung eines gegebenen Rohstoffs (z. B. Meerwasser, Steinsalz, Salzpflanzenasche, Soole) auf alle diejenigen Erzeugnisse, welche sich daraus überhaupt mit Vortheil gewinnen lassen (wie z. B. Natrium-, Kaliumchlorid, Magnesiumsalze, Brom, Jod u. s. w.). Demgemass sind im vorliegenden Buche nicht die einzelnen Grundstoffe und Verbindungen, welche in der Technik erzeugt werden, zum Ausgangspunkt gewählt worden, sondern die verschiedenen, von der Natur gebotenen Rohstoffe, an welche die chemischen Betriebe anknüpfen. Nicht die einzelnen Producte und ihre Gewinnung, sondern die einzelnen Industrien mussten beschrieben werden, um ein möglichst anschauliches Bild von der Industrie als solcher, von dem Ineinandergreifen ihrer einzelnen Zweige und deren Entfaltung zu entwerfen. Dadurch ist freilich unmöglich geworden, die dem Leser geläufigste Eintheilungsweise, wie sie in den Lehrbüchern der allgemeinen Chemie üblich ist, festzuhalten. Dieser Unbequemlichkeit wird ein ausführliches Register, sowie ein (dem II. Bande beigegebenes) nach der chemischen Systematik angelegtes Inhaltsverzeichniss zu begegnen suchen. — Zur leichteren Uebersicht ist jede einzelne Industrie (jedes Capitel) in vier Abschnitten behandelt: Den Haupttheil bildet die eigentliche Fabrikation; ihr geht voran die

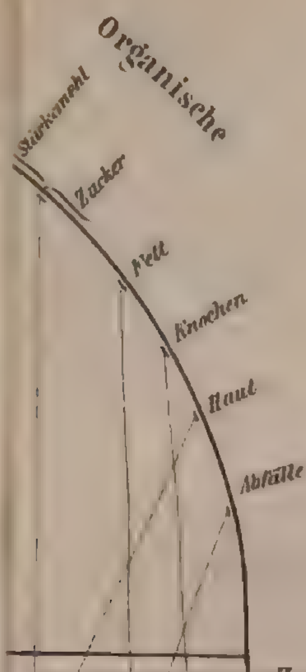
dabei gewährten ausser den oben genannten und verwandten Werken namentlich der Hofmann'sche Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts und die bekannten Wagner'schen Jahresberichte. — Ausserdem sind zur genauen Kenntnissnahme der neuesten Vervollkommnungen ausgedehnte Reisen unternommen, sowie mündliche und schriftliche Erkundigungen bei hervorragenden Leitern und Kennern von chemischen Fabriken eingezogen worden. Diese hier alle dankend zu nennen, würde kaum möglich sein. Besondere Verpflichtung fühlt der Unterzeichnete gegenüber seinen Freunden Dr. Paul Wagner in Darmstadt, Dr. Herm. Weppen in Blankenburg, Apotheker E. Jahns und Dr. F. Frerichs in Göttingen, welche die letzte Correctur von Manuscript und Druckbogen, an der der Verf. durch Krankheit theilweise verhindert war, gütigst übernahmen. Dr. Frerichs hat zugleich die im Buche enthaltenen neuen Zeichnungen *) ausgeführt. Auch den Herren Professor H. Hübner und Professor K. Kraut, sowie namentlich Herrn Bergassessor Biewend in Clausthal bin ich für ihre freundlichen Rathschläge sehr dankbar.

Göttingen im September 1876.

Jul. Post.

*) Von sammtlichen Abbildungen sind Photogramme zur Darstellung durch das Sciopticon von Romain Talbot, 68, Auguststrasse, Berlin, zu beziehen.

Inhaltsverzeichniss.



Organische
Stärkemehl
Zucker
Fett
Knochen
Haut
Abfälle



stellung der Endproducte dienen. Vier derselben, nämlich Koks, Holzkohle, Schwefelsäure und Kalk, bilden die Grundlage der gesammten chemischen Industrie, da wenigstens eines von ihnen zur Gewinnung eines jeden der übrigen Rohproducte und aller Endproducte aus den Rohstoffen unentbehrlich ist. Sie sind deshalb für sich mit der Bezeichnung „Zwischenproducte“ (Hülfsstoffe) in der ersten Horizontalreihe aufgeführt.

Der Raum zwischen den Reihen der Rohstoffe, Zwischen-, Roh- und Endproducte ist zu Andeutungen über die von der Industrie ausgeführten Umwandelungen benutzt.

Der die gesammte Industrie leitende Gesichtspunkt ist der durch die Concurrenz gebotene ökonomische*), d. h. das Streben, höchst wirthschaftlich zu arbeiten, an Material zu sparen, den durch Abfall entstehenden Verlust möglichst einzuschränken, um die Ausbeute möglichst gross zu machen. Die chemische Industrie sucht daher nach Reactionen und erfindet Apparate, durch welche einerseits ergiebige Rohstoffquellen erschlossen werden, der Abfall (als Nebenproduct) wieder verwerthbar und anderseits an Betriebskosten, namentlich an Wärme, gespart wird.

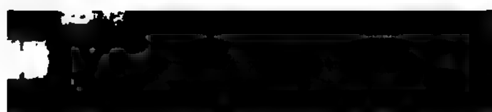
So hat man neuerdings aus Abfallen (Sagespahne, Horn, Kleie) mit Hulfe von Aetznatron und Schwefel Farbstoffe (Croissant und Bretonnière) dargestellt, ist bemüht, aus der Atmosphare den Stickstoff (zur Ammoniakdarstellung, s. d.) und den Sauerstoff (zur Lichterzeugung, s. d.) zu gewinnen. Die bis vor Kurzem unbeachteten

*) Bei jeder menschlichen Production handelt es sich um 1) die möglichst vollkommene Ausgestaltung eines Gedankens, 2) die Erreichung eines moglichst grossen Gewinnes. Je mehr der erstere Gesichtspunkt vorwiegt, um so mehr wissenschaftlicher oder künstlerischer, je mehr der letztere, um so mehr geschaftlicher Art ist die Leistung. — Weil die Industrie in erster Linie vom ökonomischen Princip geleitet wird, hat z. B. Dumas mit seinem bekannten Ausspruche, der Uebergang von der Kerzen- und Lampen-Beleuchtung zu der mittelst Gas sei ein Ruckschritt, unrecht, weil dadurch ein billigeres Material als Lampenol und Kerzenmasse, namlich Steinkohle, zur Beleuchtung herangezogen wurde und die Bedienung und Instandhaltung von Gasflammen weniger Unbequemlichkeiten und Kosten verursacht, als die irgend einer anderen. (Erst in neuester Zeit ist für einige Verhältnisse dem Leuchtgas im Petroleum ein Concurrent erwachsen.) Man wird daher stets der umstandlicheren Herstellung eines Productes den Vorzug geben, wenn dasselbe billiger, als das auf einfachere Weise, aber aus theuererem Rohstoff gewonnene zu stehen kommt.

Abfälle von der Schwefligsäureanhydridgewinnung (Kiesabbrände) werden auf Kupfer, Eisen, Silber und Gold verarbeitet. — Planmässige Anordnung bei der Ausführung der Verfahren (z. B. beim Auslaugen, s. d.), Vermeidung von selbst regelmässigen Betriebsstörungen (Arbeit bei Tag und Nacht), möglichst vollständige Ausnützung des Brennstoffs (z. B. durch Regenerativfeuerung, s. d.) bezeichnen den oeconomischen Fortschritt.

Die Industrie wird in ihrem Streben häufig durch verschiedene Umstände, wie unbequeme Besteuerungsverfahren (viele ihrer Erzeugnisse gehören zu den höchst besteuerten, z. B. Kochsalz, Zucker, Spiritus, Bier u. s. w.), verkehrte Zumuthungen der Consumenten u. A. gestört.

So gebietet gegenwärtig in Preussen die Besteuerungsart der Spiritusgewinnung das mit Alkoholverlust verbundene Dickmaischen und in Folge davon den Ausschluss des technisch geeignetsten Rohstoffs, der nicht zur Zuckergewinnung gebauten Zuckerrübe. — In einigen Gegenden, namentlich in Belgien, wird in grosser Menge Candiszucker begehrt, dessen Darstellung kostspieliger als die des gewöhnlichen Zuckers ist und keinerlei Vorzüge vor diesem besitzt. — Das ungebildete Publicum verlangt indirect, dass der Seifensieder, der Farbenfabrikant sein Erzeugniss mit werthloseren Stoffen versetze.





Einleitung.

Technologie ist die Lehre von den Gewerben, von der Industrie, d. h. die Darlegung der Verarbeitung der von der Natur gegebenen Rohstoffe zu Gegenständen des nützlichen Gebrauches (Gütern). — Die Verwandelungen von vorwiegend mechanischer Art: Umgestaltungen oder Umformungen (z. B. Bearbeitung von Holz zu Geräth, von Blei zu Röhren) behandelt die mechanische Technologie, die Verwandelungen von vorzugsweise chemischer Natur (z. B. Ueberführung des Holzes in Essig, des Bleies in Bleiweiss) die chemische Technologie.

Die chemische Industrie stellt ihre Producte dadurch dar, dass sie ihr gebotene Rohstoffe oder Producte meistens unter Zuhülfenahme von Wärme nach chemischen Grundsätzen unter einander in Reaction treten lässt.

Selten wird das dem allgemeinen Verbrauch dienende Erzeugniss in einem Acte (einer Fabrik) aus dem von der Natur gelieferten Rohstoff fertig dargestellt. Wie in der mechanischen Industrie so fabricirt auch hier eine Reihe von Gewerben Roh- oder Halbproducte, eine andere setzt diese unter sich oder mit anderem Rohstoff in Reaction und gewinnt Endproducte. Dem entsprechend wird nach einem allgemeinen Theile zuerst die Darstellung der Rohproducte und dann die der Endproducte behandelt werden.

Die nebenstehende Tafel giebt durch Aufführung der wichtigeren chemischen Fabrikationen ein Bild ihres oft sehr verwickelten Ineinandergreifens.

Im Kopf der Tabelle sind Rohstoffe der anorganischen und organischen Natur, am Fuss derselben die hauptsächlichsten Endproducte genannt. Die erste und zweite Horizontalreihe zeigen die Rohproducte, welche unmittelbar aus den Rohstoffen gewonnen werden und zur weiteren Dar-

teist einer in der Axe desselben liegenden, mit Armen besetzten Welle schleudert (Champonnois).

Iniges **Mischen** erreicht man durch Bewegen der Stoffe in horizontal liegenden Cylindern (z. B. in der Schiesspulverfabrikation). — Sehr feinpulverige Stoffe werden in Wasser aufgeschlämmt und so durch lange Canäle geführt (z. B. in der Porcellan- und Cementfabrikation).

Die Trennung stofflich gleichartiger Körnchen von verschiedener Grösse geschieht durch horizontale, aber etwas geneigt liegende Cylindersiebe (die Siebnummer bezeichnet die Anzahl der Fäden auf einer Länge von 27 Mm. Länge); pulverförmige werden durch Schlämmung geschieden. Sie durchfliessen, in Wasser schwimmend, lange Canäle, in denen sie sich, ihrer Grösse entsprechend, nach einander absetzen. Auch die Centrifuge (s. u.) kann zur

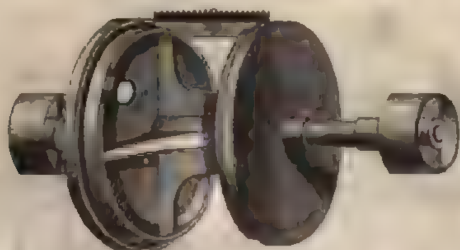


Fig. 2.

Trennung benutzt werden (z. B. in der Weizenstärkefabrikation). — In ähnlicher Weise werden auch **stofflich verschiedene** Substanzen von ungleichem spec. Gewicht (nachdem man sie durch Siebe in Körner gleicher Grösse gesondert hat) von einander **getrennt**. Rascher und bequemer arbeitet das Setzwerk, welches in ausgedehnter Weise zur Trennung des Erzes von der Gangart verwandt wird (s. Metallurgie). Das zu behandelnde Gemisch befindet sich sammt dem erforderlichen Wasser in einem Kasten, in welchem es durch stetigen Pumpendruck, der von unten auf die siebartig durchbrochene Bodenfläche des Kastens wirkt, immer von neuem emporgewirbelt wird. Beim Wiederniedersinken ordnen sich die Körnchen entsprechend ihrer Grösse.

Fällungen gelöster Substanzen durch Gase (z. B. des Arsens durch Schwefelwasserstoff in der Schwefelsäurefabri-

kation) werden neuerdings in der Weise vorgenommen, dass man die zu behandelnde Flüssigkeit in einem thurmartigen Behälter (s. die Abbildung bei der Schwefelsäurefabrikation) langsam herabsickern und das betreffende Gas in demselben emporsteigen lässt. Durch die unzähligen Berührungspunkte, welche die auf eine so grosse Fläche ausgebreitete Flüssigkeit dem Gase darbietet, wird sowohl die Fällung der Substanz als auch die Ausnutzung des Gases in vollkommenster Weise bewirkt.

Trennung der Niederschläge von der Flüssigkeit und **Auswaschen** derselben wurde früher ausschliesslich in langwieriger und unbequemer Weise durch Absitzenlassen in Bottichen, die seitlich in verschiedener Höhe mit verschliessbaren Abflussöffnungen versehen waren, ausgeführt. Es geschieht dies jetzt fast allgemein, wenigstens für gröbere Niederschläge und da, wo grosse Mengen derselben von wenig Flüssigkeit getrennt werden sollen, durch die Centrifuge (z. B. in der Stärkefabrikation). Dieselbe, einer der wichtigsten Apparate für die chemische Industrie (Fig. 3), besteht aus einem niedrigen, an seinen Seitenwandungen siebartig durchlöcherten, oben offenen Cylinder, der durch Maschinenkraft mit grosser Geschwindigkeit (1200—1500 Umdrehungen in der Minute) um sich selbst gedreht wird. Dabei wird die in die Centrifuge gefüllte Masse gegen die Wandungen geschleudert, die flüssigen Theile durchdringen die feinen Löcher der letzteren und werden von einem, die Centrifuge umgebenden, feststehenden Behälter aufgenommen, um aus diesem abgelassen zu werden; die festen werden zurückgehalten und

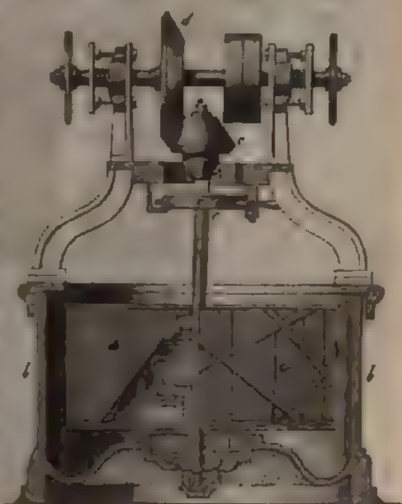


Fig. 3.

finden sich nachher, entsprechend ihrer Korngrösse oder verschiedenen Dichte an der inneren Wandung geschichtet.

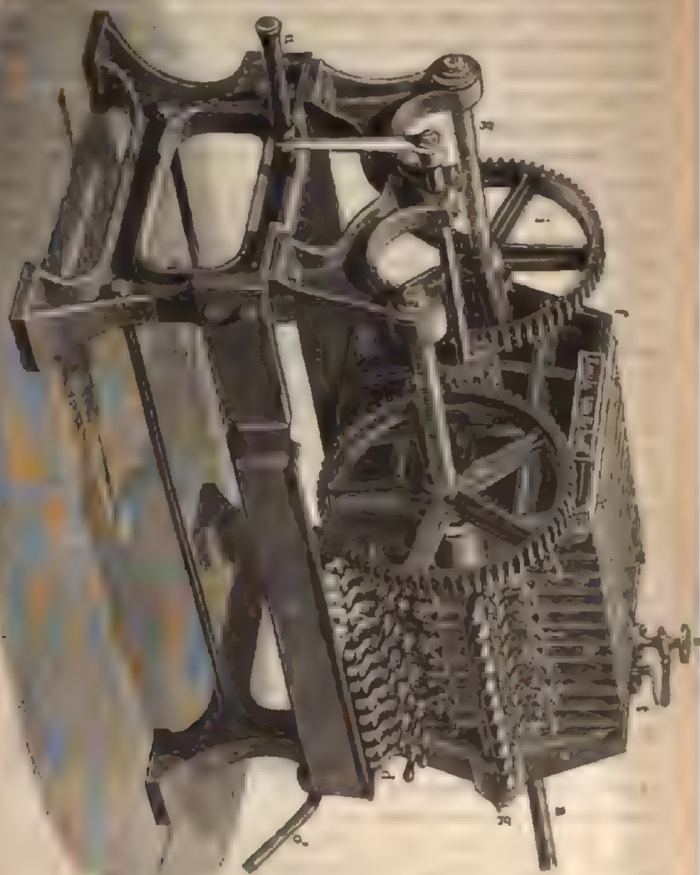


Fig. 1.

— Wird die letztere mit Geweben ausgelegt, so hält sie auch feinere Stoffe (z. B. Weizenstärke) zurück. Für die

Abscheidung sehr feiner Niederschläge, die in viel Flüssigkeit vertheilt sind (z. B. in der Porcellan-, Zucker-, Paraffin-, Anthracen- und vielen anderen Industrien) dient die Filterpresse (Fig. 4 und 5, S. 8 und 9), ein System mit einander in Verbindung stehender, schmaler Hohlräume, deren Breitseiten siebartig durchlöchert sind. In diese wird mittelst Dampfdruck die zu filtrirende Flüssigkeit gepresst. Dieselbe trifft an den fein durchlöcherten Wandungen auf Drahtnetze, über welche Leinewand ausgespannt ist; durch diese dringt die Flüssigkeit, der Niederschlag dagegen wird zurückgehalten.

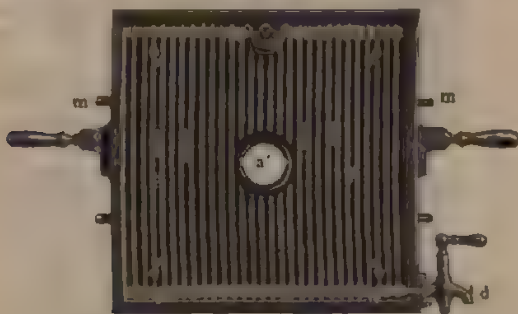


Fig. 5

Je ein Paar, in der Regel viereckige Eisenplatten (Fig. 5), die einander senkrecht gegenuberstehen, bilden jedesmal einen solchen etwa 20—30 Mm. weiten Hohlraum. Sie sind cannelirt, so dass die durch die Presstücher gedrungene Flüssigkeit leicht an ihnen herabrinnen kann. Eine grossere Anzahl solcher Plattenpaare ist in einem geeigneten Gestell derart befestigt, dass durch eine einfache Schraubendrehung jedes Plattenpaar dicht zusammengebracht (es bildet dann den Hohlraum) oder von einander entfernt werden kann; das erstere geschieht, wenn die Presse benutzt werden soll, das letztere, um den in Gestalt fester Kuchen abgeschiedenen Niederschlag herausfallen zu lassen. Alle Platten besitzen in der Mitte ein rundes Loch, welches sich in dem ganzen zusammengeschobenen System zu einem Canal gestaltet, durch welchen die Flussigkeit eintritt, um sich von hier aus durch alle Hohlraume hindurch zu vertheilen. Sind die letzteren mit den abzuscheidenden festen Bestandtheilen angefüllt, so kann man (aber nicht sehr leicht ausführbar) noch Dampf oder Wasser durch denselben, um ihn auszuwaschen, hindurch pressen.

Neuerdings filtrirt und wäscht man auch die Niederschläge, namentlich solche, die sich in sauren Flüssigkeiten

befinden (z. B. in der Schwefelsäurefabrikation), durch **Luftdruck**. Ein Vacuum saugt durch Schichten von feinem Kies und derartigem Material, welches in den Filtrirkästen auf einer gelochten Bleiplatte geschichtet ist, die Flüssigkeit (Säure, nachher Waschwasser) fort, während der Niederschlag, fast trocken, von der erwähnten Schicht zurückgehalten wird.



Fig. 6

Das **Pressen** der Niederschläge wird meistens hydraulisch ausgeführt.

Trockene Destillationen nimmt man in liegenden oder stehenden, vom Feuer umspielten Retorten vor. (Beiderseitig geschlossene, mit Abzugseinrichtungen versehene Röhren, von rundem oder ovalem Querschnitt, aus Eisen oder feuerfestem Thon.) Dieselben sind um so kleiner, je

höhere Temperatur erforderlich ist (z. B. in der **Zink-** und **Phosphor**-Destillation benutzt man kleinere als in der von Holz- und Steinkohle). Für trockene Destillationen bei niedriger Temperatur, z. B. von Braunkohle, verwendet man neuerdings, um einen continuirlichen Betrieb zu ermöglichen, auch wohl schachtofenartig geformte Retorten (Fig. 6). Diese sind unten durch ein Klappensystem (zur Beseitigung des Rückstandes), oben durch einen, von dem Material selbst gebildeten Haufen geschlossen. In dem Maasse, als man durch Oeffnen jener unteren Klappe Material herausfallen lässt, rutscht frisches von oben nach.

Bei der **Destillation von Flüssigkeiten** wird fast stets die für die Dampfbildung verbrauchte Wärme zur Vorwärmung neuer, für die Destillation bestimmter Flüssigkeitsmengen wieder verwerthet, indem man die letzteren zur ersten Kühlung der Dämpfe (Anwendung von Schlangenröhren) benutzt.

In neuester Zeit verwendet man planmässige Kühleinrichtungen (z. B. in der Bier- und Spiritusgewinnung). Der zu kühlende Stoff durchfliesst ein Schlangenrohr, welches von einem weiteren umgeben ist, in dem das Kuhlungsmittel (Wasser) ihm entgegenströmt.

Wo es sich neben der Destillation gleichzeitig um Trennung von Stoffen verschiedenen Siedepunktes handelt (z. B. in der Spiritusfabrikation, Steinkohlentheerverarbeitung), erspart man weitere, zur Reinigung des ersten Destillats erforderliche Destillationen, indem man diese gleich in die erste mit einschiebt.

Entweder kühlt man den Dampf zunächst gerade so weit ab, dass nur die höher siedenden Theile wieder flüssig werden, die niedriger siedenden zunächst dampfförmig bleiben (Dephlegmation), oder man lässt die heissen, der Blase entsteigenden Dämpfe das erste Destillat durchstreichen, dasselbe dadurch zum Sieden bringen und so zum zweiten Male destilliren. Dabei entweichen nur die flüchtigsten Theile, die minder flüchtigen bleiben zurück (Rectification).

Beim **Ausziehen** fester Stoffe **durch Flüssigkeiten** (in der Regel Wasser) oder **durch Dämpfe**, stellt der ökonomische Betrieb zwei einander scheinbar widersprechende Anforderungen: 1) soll der auszuziehende Stoff so viel wie irgend möglich erschöpft werden — dazu gehören grosse Mengen des Lösungsmittels —, 2) soll möglichst wenig Lösungsmittel verwandt werden, um nachher möglichst wenig

wieder verdampfen, d. h. thunlichst wenig Brennmaterial verwenden zu brauchen. Man genügt beiden Forderungen dadurch, dass man ein und dieselbe Lösung nacheinander mit verschiedenen, bereits öfter ausgelaugten Materialmengen in der Weise in Berührung bringt, dass immer eine noch wenig gesättigte und somit sehr aufnahmfähige Lösung zunächst mit beinah schon erschöpftem Material zusammentrifft, dass sie aber in dem Maasse, als sie sich sättigt und dadurch von ihrer Lösungsfähigkeit verliert, mit immer reicherem, noch wenig ausgelaugtem Material in Berührung kommt. So wirken immer dünne, d. h. wirksame Laugen auf beinahe erschöpftes, d. h. schwierig auszulaugendes, dagegen fast gesättigte und somit weniger wirksame Laugen auf das reichste, d. h. leicht auszulaugende Material. Lösung und Auslaugematerial gehen einander fast immer entgegen (systematisches, methodisches Laugen).

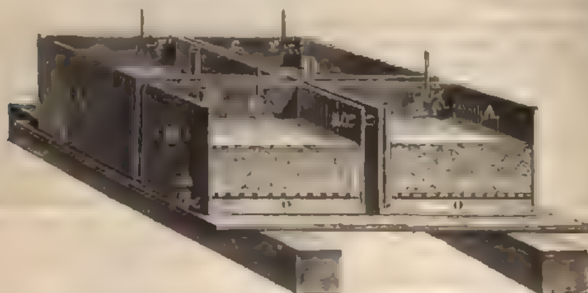


Fig. 7

Zur Ausführung dienen häufig Systeme von Gefässen mit eingelegten Siebdoppelboden, welche terassenförmig aufgestellt sind und untereinander in Verbindung stehen. Das Lösungsmittel (Wasser) steigt, indem es sich sättigt, von Gefäss zu Gefäss hinab, das Material in dem Maasse als es erschöpft wird von Gefäss zu Gefäss empor, d. h. es wird hinaufgeschafft. — Da das Material durch jede Bewegung zusammengerüttelt wird und dadurch an Zugänglichkeit für das Lösungsmittel verliert, da häufig die Berührung mit der atmosphärischen Luft den betreffenden Stoff schädigt, so hat man, um den auszulaugenden Stoff ungerührt und stets durch Lauge bedeckt in demselben Bottich zu lassen (nach Schanks) (Fig. 7), die Laugenbottiche (4—8 an der Zahl) in eine Ebene gelegt. Das Niveau der Laugen steht in denselben aber nicht gleich hoch. Es ist am niedrigsten in dem fast gesättigte also spec. schwerste Lauge enthaltenden Behälter, am höchsten in dem mit frischem (spec. leichtestem) Wasser

versehenen (Gesetz der communicirenden Röhren). Die Fortbewegung der Flüssigkeit durch die Gefässe hindurch geschieht in der Weise, dass man auf dem Spiegel der Lauge in demjenigen Gefässe, welches fast erschöpften Stoff und am wenigsten gesättigte Lauge enthalt, z. B. in A Fig. 7, einen Druck wirken lasst. Dieser treibt die Lauge aus A in einem Rohre empor, welches senkrecht in dem Gefasse steht und mit der Eintrittsoffnung fur die Lauge unter dem Siebboden (bei o) mündet. Das Rohr besitzt am oberen Theil einen kurzen, horizontalen Ansatz (a), welcher die emporgestiegene Flüssigkeit in den benachbarten Bottich überführt. Man giebt den Druck in A dadurch, dass man auf den Spiegel der in ihm enthaltenen Flüssigkeit (durch r''') Wasser fliessen lasst. Durch Erhohung des Niveau wird dann die Lauge aus dem Behalter A in den zweiten (B) getrieben. Dort wirkt sie wie das zugeflossene Wasser in A, d. h. sie übt einen Druck auf die Lauge in B aus. Die schwammige Beschaffenheit des Auslaugematerials, sowie der Umstand, dass die in B enthaltene Lauge concentrirter und somit specifisch schwerer als die aus A neueintretende ist, gestattet fast keine Mischung der beiden. Vielmehr treibt die aus A kommende neue dünne Lauge die in B enthaltene gesättigtere durch das auch in diesem (wie in jedem der vier) Behalter angebrachte Ueberführungsrohr (b) vor sich her in den nachstfolgenden Behalter (C), aus diesem weiter in den nachsten (D), so dass der auf den Spiegel des ersten Gefasses geübte Druck die Flüssigkeit aus jedem Bottich in den nächstfolgenden schafft und dadurch alle Laugen durch weniger gesättigte ersetzt. Aus dem letzten Gefäss fliesst die reiche, siedwürdige Lauge durch einen im untersten Theile desselben angebrachten Hahn (wie m in B) ab. — Da das Material den ganzen Laugenprocess hindurch in demselben Bottich verbleiben soll, so muss jeder zum ersten, zweiten, dritten etc. auch zum letzten gemacht werden konnen. Dies wird dadurch ermöglicht, dass jedes Gefäss nicht nur durch ein Uebersteigerohr mit seinem Nachbar in Verbindung gesetzt werden kann, sondern dass sich über jedem auch noch ein Wasserhahn (r, r', r'', r''') und am untersten Theile eines jeden Gefasses, unter dem Siebboden mündend, ein Abflusshahn (m, n) für die siedwürdige Lauge befindet. – Dieses in der Sodafabrikation herausgebildete Verfahren findet in dieser die ausgedehnteste Verwendung.

Auch bei der **Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten,** namentlich Wasser (z. B. Salzsäure bei der Sulfatbereitung, Ammoniak bei der Leuchtgasfabrikation) verfährt man einfach dadurch systematisch, dass man das Gas in einem thurmartigen Gefässe*), welches mit Koksstücken gefüllt oder gelochten Scheiben (deren Löcher nicht übereinanderstehen) ausgesetzt ist und in welchem langsam Wasser herabrieselt, emporsteigen lässt. Das Wasser wird

*) Koks- oder Regenthurm siehe Fig. bei der Leuchtgasgewinnung.

somit durch ein Seguer'sches Rad oder eine ähnliche Einrichtung auf der Spitze des Thurmes gleichmässig über die oberste Koksschicht vertheilt; es ist so gezwungen, sich über eine grosse Fläche in ganz dünner Schicht auszubreiten und dem ihm entgegenkommenden Gase sehr viele Berührungspunkte darzubieten. Auf dem mannigfach verschlungenen Wege mit immer neuen Mengen absorbirend wirkenden Wassers in Berührung tretend, steigt das Gas langsam empor. Das Wasser wird beim Niederfliessen immer gesättigter, begegnet aber auch immer grösseren, reicheren Mengen des zu verschluckenden Gases. Anderseits finden die bis zur Spitze des Thurmes durchgedrungenen Gasmengen dort frisches, am kräftigsten absorbirendes Wasser, welches sie vollends verschluckt.

Zur einfachsten **Herstellung einer heiss gesättigten Lauge,** namentlich der eines Salzes behufs Umkrystallisation (z. B. Alaun) breitet man das zu lösende Material haufenförmig auf einem Siebboden aus, und lässt durch diesen heisse Dämpfe in den Haufen eindringen, die heissgesättigte Lauge fliesst unter ihm ab.

Die **Concentrirung wässriger Lösungen** (eine der ausgedehntesten Ausführungen) kann bis zu einem gewissen Grade durch freiwillige Verdunstung (Gradirung) bewirkt werden. Man wendet dies Verfahren nur bei Lösungen an, die zu verdünnt sind um das Eindampfen bezahlt zu machen (nicht siedwürdig). Die Flüssigkeit (z. B. Soole) wird, um Wind und Wärme der Atmosphäre möglichst ausgedehnt auf sie wirken zu lassen, auf grosse Flächen ausgebreitet. Diese sind entweder vertical (Salzgärten in der Nähe des Meeres), oder (wirksamer) horizontal: Die dünnen Laugen sickern wiederholt (immer an der Windseite) auf Terassen, über Dächer der Fabrikgebäude, am meisten an hohen Dornwänden (Tröpfelgradirung, diese am wirksamsten), auf welche man sie emporgepumpt hat, hinab. In dem Masse wie die Concentration wächst, wird die Verdunstung schwächer, macht dann nicht mehr die Kosten des Pumpens, nun aber die des Eindampfens bezahlt (die Lauge ist siedwürdig). Das **Abdampfen** geschieht am rationellsten so, dass die Flamme der dazu bestimmten Feuerung unmittelbar über die in einem weiten, flachen Behälter (Pfanne) befindliche Flüssigkeit hinstreicht (oberschlägige Feuerung). So wird

die Wärme der Flamme nicht nur um vollständigsten ausgenutzt, sondern vermöge des starken Zuges fortwährend auch die Luft über der verdampfenden Flüssigkeit erneuert und dadurch vermieden, dass, wie dies bei den von unten her auf die Pfanne wirkenden Feuerungen der Fall ist, die Verdunstung durch die Gegenwart einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre verlangsamt werde. Weil die Flamme Flugasche und Verbrennungsgase mit sich führt und an die Flüssigkeit abgiebt, so ist häufig die unmittelbare Berührung mit derselben (Benutzung von Flammenöfen) unzulässig. Man lässt die Flamme dann von unten auf die Sohle der Pfanne wirken (unterschlägige Feuerung). Der letzteren giebt man häufig eine viel Oberfläche bietende Form (z. B. Sattelpfannen). Neuerdings verdampft man sehr viel mittelst gespannten Dampfes. Derselbe durchzieht die Flüssigkeit in einem vielfach gewundenen Schlangenrohre, welches häufig ein integrirender Theil des Dampfkessels selbst ist. Es wird dasselbe derart geneigt, dass alles bei Beginn des Verfahrens sich etwa verdichtende Wasser in den Dampfkessel zurückfliesst. Auf diese Weise ist gewissermassen ein Stück Dampfkessel in das Verdampfungsgefäss hineingelegt.

Um beim Abdampfen, überhaupt beim Kochen von Lösungen zu verhindern, dass sich etwa ausgeschiedene Niederschläge am Boden festsetzen und die Unbequemlichkeit des Pfannensteins verursachen, hängt man wohl in der Mitte solcher Gefässe an Ketten eine mit feinen Löchern versehene Schale oder einen Eimer (Pfuhleimer) auf. In diesem sammeln sich die niederfallenden Substanzen (es kocht im Pfuhleimer nicht) und können gelegentlich beseitigt werden.

Versuche, Flüssigkeiten durch Ströme heisser Gase, die man durch sie hindurchführt, einzudampfen, haben nur da Eingang gefunden, wo solche gerade zur Verfügung stehen, und doch entwärmt werden müssen.

In der Schwefelsäurefabrikation z. B. rinnt in einem, nach dem Prinzip des Koksthurmes construirten Apparate (Gloverthurm), die zu concentrirende Schwefelsäure langsam hinab. Ihr strömt aus dem Ofen, welcher Schwefligsäureanhydrid entwickelt, dieses heisse Gas unaufhörlich entgegen und entzieht ihr so viel Wasser, dass eine sehr concentrirte Säure den Apparat verlässt.

Da wo die einzudampfende Flüssigkeit (z. B. Zuckersaft, Glycerin) bei der Siede-Temperatur des Wassers Zersetzung erleidet, verdampft man im luftverdünnten Raume (Vacuum-Apparat). Die Luftverdünnung (Evacuirung)

wird bewirkt: 1) durch rasche Verdichtung des dem Apparate entströmenden Dampfes mittelst Wasser, 2) durch Beseitigung des Verdichtungswassers mittelst eines mehr als barometerlangen Rohres, 3) (meistens) durch eine Luftpumpe; in der Regel durch mehrere dieser Mittel gleichzeitig. Die Erwärmung geschieht stets durch Dampf, und zwar reicht häufig wegen der durch die Evacuirung bewirkten Erniedrigung des Siedepunktes auch Dampf von niedriger Temperatur, wie er z. B. bei Hochdruck-Dampfmaschinen fortwährend abfällt (Retourdampf), schon aus.

In sinnreicher Weise sind oft mehrere Vacuumapparate (in der Regel zwei) derart mit einander verbunden, dass die am letzten saugende Pumpe noch eine Erniedrigung des Siedepunktes im ersten bewirkt, so dass derselbe vom ersten bis zum letzten fortschreitend abnimmt. Dadurch ist man in den Stand gesetzt, den aus dem ersten Apparate entweichenden Wasserdampf, der vielleicht 80° C. warm ist, zur Verdampfung der Flüssigkeit in dem nachstfolgenden, in welchem der Siedepunkt vielleicht 60° C. beträgt, den aus diesem entweichenden wiederum für den weiterfolgenden und so fort zu verwenden (Robertson-Apparat). Die zu verdampfende Flüssigkeit wird dann nach und nach aus dem ersten in den zweiten, aus diesen wenn nöthig in den dritten gesogen, so dass sie in dem Maasse als ihre Concentration und damit ihre Zersetzlichkeit zunimmt, unter immer niedrigerem Drucke verdampft wird.

Das Durchrühren von Flüssigkeiten (z. B. Maische) bewirken mechanische, von Maschinenkraft getriebene Rührer. In der Mitte des Bottichs dreht sich eine Axe mit Flügeln, (häufig derart, dass ein Rührer sich in horizontaler, ein anderer in verticaler Richtung bewegt). Wo die Art der Flüssigkeit die Anwendung von Metallrührern nicht gestattet (z. B. bei Säure), presst man anhaltend Wasserdampf oder atmosphärische Luft durch das betreffende Medium.

Zur Hebung fester Stoffe bedient man sich der Paternosterwerke oder ähnlicher Einrichtungen. Flüssigkeiten werden gepumpt. Säuren hebt man wohl durch Kautschukpumpen, weit mehr aber, überhaupt für alle solche Zwecke, bei denen die Art der Flüssigkeit das Pumpen erschwert, durch sogen. Montejus-Apparate (Fig. 8) nach dem Prinzip der Spritzflasche. Ein in der Regel versenkter, luftdicht verschliessbarer Kessel nimmt die zu hebende Flüssigkeit auf. Dieselbe kann nur durch ein am Boden des Montejus mündendes Rohr entweichen. Dieses führt sie daher, sobald ein kräftiger Druck (gespannter Dampf, seltener gepresste Luft) auf ihren Spiegel wirkt, an den gewünschten Ort.

Beim Verdampfen, häufig auch beim Destilliren von Flüssigkeiten und in andern Fällen bewirkt man Constanz des Niveau entweder durch Einrichtungen, welche auf dem Prinzip der Mariotte'schen Flasche beruhen (ein continuirlich wirkender,

von dem Niveau der Flüssigkeit nach Bedürfniss selbstthätig geöffneter oder geschlossener Heber), oder dadurch, dass ein von der Flüssigkeit getragener Schwimmer (s. Abbild. bei der Schwefelsäure-Fabrikation) durch einen an ihm befestigten Hebelarm den Zuflusshahn mehr oder weniger öffnet und schliesst. Je niedriger das Niveau wird, um so weiter öffnet sich die Ausflussöffnung; in dem Maasse aber, als sich das Gefäss füllt, wird der Schwimmer gehoben und in demselben Maasse der Hahn mehr und mehr geschlossen.

Chemisch-technische Bestimmungen. Jeden rationellen Betrieb verfolgt, vom Rohstoff bis zum Endproduct, eine auf chemischem oder physikalischem Wege vollzogene Prüfung. Dabei kommt es, neben einem mehr oder minder grossen Grade von Genauigkeit, auf rasche und bequeme Ausführung an. Man benutzt deshalb für die chemischen Bestimmungen wo möglich die maassanalytische Methode. Die Probeflüssigkeiten sind gewöhnlich so gestellt, dass das für eine bestimmte Menge Substanz verbrauchte Volumen derselben ohne weitere Rechnung den Procentgehalt des zu prüfenden Körpers angiebt. — Von den physikalischen Prüfungsmethoden sind die fast in jedem Betriebe, in dem Flüssigkeiten behandelt werden, angewandten, die der Bestimmung des specifischen Gewichtes. Man benützt zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten allgemein das Aräometer mit der vielfach veränderten, neuerdings durch Kolb wieder einheitlich festgestellten Scala von Beaumé. Der 0-Punkt der letzteren entspricht dem Volum-Gewicht des Wassers bei 0° C. 66° B. entsprechen dem Volum-Gewicht des Schwefelsäuremonohydrats bei 15° C. (specifisches Gewicht = 1,842).



Fig. [illegible]

Das Verhältniss von Graden Beaumé zum specifischen Gewicht ist: $d = \frac{G}{G - n}$, worin d das specifische Gewicht, G das Gewicht des Aräometers, folglich auch des von dem Aräometer verdrangten Wasservolums, n das Gewicht des durch n Scalatheile verdrangten Wassers bedeutet. Für das in der Schwefelsaurefabrikation gebrauchte Aräometer ist G = 144,3, folglich $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$.

Viele Industrien besitzen ihre besonderen Aräometer (z. B. Alkoholometer, Saccharometer).

2. Reinigung des Wassers für technische Verwendungen.*)

Art der Verunreinigung. Das von der Natur gelieferte Wasser enthält theils in aufgeschlemmtem, theils in gelöstem Zustande wechselnde Mengen von denjenigen Stoffen, mit welchen es in Berührung kam. Am reinsten ist Regenwasser (natürliche Destillation), dann Flusswasser (es verlor auf seinem langen Lauf durch Reibung und Erwärmung einen Theil seiner Kohlensäure und damit Carbonate, welche als Monocarbonate gelöst waren z. B. $(CO.OH.O)_2Ca = CO_2 + CO.O_2Ca + H_2O$). Am wenigsten rein ist Quell-, beziehungsw. Brunnenwasser.

Im Wasser schwimmende Verunreinigungen werden durch Klarung, wenn nothig (selten) durch Filtration (durch erst gröbere, dann feinere Schichten von Sand, Flusssand, Filz, Schwamm, Wolle und dergl.) beseitigt. Reicht langeres Stehenlassen zum Absitzen nicht aus, so unterstützt man die Klarung durch Zusatz von Alaun (0,025 bis 0,05 Proc.) oder ahnlich wirkenden Stoffen. [Die durch die gelosten Salze oder durch zu diesem Zwecke zugesetzte Soda abgeschiedene Thonerde umhüllt die trubenden Theile und schlagt sie niederfallend mit nieder.] Oft klaren auch in gleicher Weise die zur Fallung der gelosten Bestandtheile zugesetzten Stoffe.

Von den gelösten Bestandtheilen**) sind für die meisten Zwecke allein nachtheilig die Carbonate und Sulfate

*) Ausfuhrlich in Knapp's Lehrbuch der chemischen Technologie.

**) Der „Rhein" fuhrt dem Meere alljährlich so viel Calciumcarbonat zu, dass 333 Millionen Austern daraus ihre Schalen bauen konnen (Hagen). — Der kleine Fluss Pader in Westphalen entzieht dem Kalkgebirge in einem Jahre einen Würfel von 31 Meter Seite an Kalkgestein (Knapp).

des Calciums und des Magnesiums. Der Gehalt des Wassers an ihnen. der zwischen 0.02 und 1 Prc. (mehr als 0.1 Prc. ist schädlich) schwankt, heisst die Härte des Wassers. Diese Salze treten mit den mit dem Wasser behandelten Substanzen in unbeabsichtigte Umsetzung. Bestandtheile von Hülsenfrüchten, von Thee, von Seife, von einigen Farbstoffen geben mit Kalksalzen unlösliche Verbindungen. welche Verluste an diesen Stoffen bedingen und ausserdem dadurch schaden, dass sie Theile des Materials umkrusten und sich dadurch dem Wasser, welches in sie eindringen soll, unzugänglich machen.*) Sodann schaden die in jedem Dampfkessel beim Verdampfen des Wassers sich abscheidenden festen Krusten, welche als Kesselstein durch ihre Dicke die Wärmeleitung vom Feuer zum Wasser so erschweren, dass der dadurch verursachte Brennmaterialverlust 40 Prc. betragen kann, ja dass die metallnen Kesselwände durch die die Wärme schlecht leitenden Absätze im Kessel vom Wasser vollständig getrennt und daher oft bis zur Gluth überhitzt werden. Wenn dann die Kruste durch irgend welche Umstände Risse bekommt, durch die das Wasser eindringt, wird der Kessel in Folge plötzlicher Dampfbildung leicht explodiren. — Die als Bicarbonate gelösten Erden bedingen die vorübergehende Härte, (sie werden beim Kochen des Wassers abgeschieden, z. B. $CO . OH . OCaO . OH . CO = (CO . O)_2Ca + CO_2 + H_2O$), die als Sulfate gelösten die bleibende, beide zusammen die Gesammthärte.

Beseitigung der Härte beziehungsw. des Kesselsteins. 1) Auf chemischem Wege. Die vorübergehende Härte wird am einfachsten beseitigt durch Versetzen des Wassers mit einer durch Voruntersuchung festgestellten Menge Kalkmilch, z. B. $(CO.OH.O)_2Ca + Ca(OH)_2 = 2 CO(O_2Ca) + 2 H_2O$, u. Abziehen des Wassers von dem niedergeschlagenen Calciumcarbonat, die bleibende Härte am billigsten durch Zusatz von Bariumchlorid, z. B. $SO_2 . O_2Ca + BaCl_2 = SO_2 . O_2Ba + CaCl_2$. Ein Uebelstand des Verfahrens liegt darin, dass das Bariumsulfat sich schlecht absetzt. Die Beseitigung der Gesammthärte durch Destillation ist zu kostspielig; durch

*) Würde in London nur hartes Wasser gebraucht, so würden dort jährlich durch Unlöslichwerden von Seife u. A. 150,000 £, wenn zwei Drittel des Wassers hart wäre, 100,000 £ verloren gehen.

fractionirtes Ausfrierenlassen des reinen Wassers zu weitläufig. Zu theuer oder dem Material der Gefässe schädlich sind auch Fällungen durch Salmiak, Wasserglas und andere derartige Mittel. Angewandt werden wohl gerbstoffhaltige Substanzen, z. B. Sägespähne, deren Gerbsäure mit den Erden unlösliche, aber an der Kesselwand nicht haftende und daher wenig schädliche Verbindungen bildet. Am weitesten verbreitet ist das Verfahren von de Haën, bei dem Kalkwasser zur Beseitigung der Carbonate und Bariumchlorid zur Zersetzung der Sulfate gleichzeitig angewandt werden. Das rasch und gut fallende Calciumcarbonat reisst in 10 Minuten bis einer Viertelstunde das sonst langsam sich absetzende Bariumsulfat mit nieder, namentlich wenn das Wasser auf 35—40° (in der Regel mit Hülfe von Retourdampf) erwärmt wird. (Auf die sehr günstigen Gutachten von Karmarsch und Heeren hin vom Handelsministerium empfohlen.

2) **Auf mechanischem Wege.** Um der Bildung eines Ansatzes vorzubeugen oder denselben zu erschweren, hat man den Kessel (erfolgreich) mit Fett oder Theer ausgekleidet oder durch Zusatz von schleimigen Stoffen, wie Kartoffeln, Melasse, Glycerin den sich ausscheidenden Erden eine klebrige, kleisterartige, nicht feste Krusten bildende Beschaffenheit gegeben, um sie dann von Zeit zu Zeit ohne Schädigung der Gefässe entfernen zu können. Noch nicht fest haftender Ansatz wird durch häufiges Ausblasen (Entfernung mittelst gespannten Dampfes) aus den Gefässen beseitigt.

Zur **Leitung** des Wassers dienen meistens Thon- und Eisenröhren; Thonröhren sind billig in der Herstellung und unangreifbar durch Sauerstoff, Wasser und Ammonnitrit. Eisenröhren sind jenen gegenüber durch grosse Festigkeit und wenig Masse bei grossem Kaliber ausgezeichnet. Bleiröhren (nur für kleinere Leitungen) sind am theuersten, aber ihrer Biegsamkeit und Löthbarkeit wegen sehr bequem; sie machen das Wasser nicht bleihaltig, wenn Calcium-Sulfat oder -Carbonat zugegen ist, haben aber den sehr grossen Nachtheil, dass sie leicht verletzbar sind und daher, mit Wasser gefüllt, z. B. durch Frost leicht gesprengt werden.

Die Bestimmung der Härte geschieht in der Regel nach Clark: Eine (titrirte) alkoholische Seifenlösung scheidet die im Wasser gelösten Erden als unlösliche fettsaure Verbindungen ab, (z. B. $SO_2.O_2Ca + 2C_{18}H_{35}O(ONa) = (C_{18}H_{35}O)_2Ca + SO_2(ONa)_2$, und gestattet, den geringsten Ueberschuss von

ihr (das Ende der Reaction) an einem, beim Schütteln entstehenden, sich fünf Minuten lang haltenden und stets wiedererzeugbaren Schaum zu erkennen. Da der Gehalt des Wassers an Erden und die verbrauchte Menge der Seifenlösung nicht genau proportional sind, so benutzt man eine von Faist*) entworfene Tabelle oder bewirkt Proportionalität durch Versetzung des zu prüfenden Wassers mit 4 Volumprocent einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, deren Wirkung man nachher in Abzug bringt. (Wilson.)

Das im Wasser vorhandene Chlorcalcium scheint das sich bildende fettsaure Calcium etwas zu lösen, während das durch das Natriumcarbonat gebildete Chlornatrium und wohl auch die Soda die fettsauren Salze vollständig fällen.

Bei der Ausführung (im Stöpselcylinder) wird im Anfange die Kohlensäure mittelst eines Glasröhrchens über der Wasserfläche fortgesogen, um eine Zersetzung der Seifenlösung durch diese auszuschliessen. Man bestimmt zuerst die Gesammthärte, darauf nach vorangegangener Abscheidung der Carbonate durch Kochen die bleibende, die Differenz beider bezeichnet die vorübergehende Härte. Der Gehalt wird in Härtegraden ausgedrückt. In Deutschland bezeichnet ein Grad = $\frac{1}{100000}$ vom Gewicht des Wassers an Calciumoxyd, in England $\frac{1}{70000}$ an Calciumcarbonat, in Frankreich $\frac{1}{100000}$ an Calciumcarbonat. Ein Härtegrad in Frankreich entspricht 0,56 Grad in Deutschland, 0,70 Grad in England.

3. Wärmeerzeugung.

Allgemeines. Von den verschiedenen von der Natur gebotenen Wärmequellen (mechanische, chemische Vorgänge) sind gegenwärtig nur die Oxydationen von Kohlenstoff, Wasserstoff (und Schwefel) und zwar deshalb ökonomisch

*) In 100 Cubikcentimetern Flüssigkeit entsprechen:

CCm. Seifenlösung	Mg. Kalkerde	CCm. Seifenlösung	Mg. Kalkerde
3,4	0,5	26,2	6,5
5,4	1,0	28,0	7,0
7,4	1,5	29,8	7,5
9,4	2,0	31,6	8,0
11,3	2,5	33,3	8,5
13,2	3,0	35,0	9,0
15,1	3,5	36,7	9,5
17,0	4,0	38,4	10,0
18,9	4,5	40,1	10,5
20,8	5,0	41,8	11,0
22,6	5,5	43,4	11,5
24,4	6,0	45,0	12,0

ausbeutbar, weil die Vegetation die dazu erforderlichen Stoffe früher bildete und noch fortwährend reichlich erzeugt: atmosphärischen Sauerstoff, Holz, Kohle u. A.

Bei der Verbrennung kohlenstoff- und wasserstoffreicher Stoffe (Brennmaterialien) liefert Kohlenstoff 8080 Wärmeeinheiten oder Calorien*), Wasserstoff 34462, (Schwefel 2601). Diese theoretische Leistung aber wird in der Praxis nicht erreicht, sondern herabgedrückt durch diejenigen Wärmemengen, welche 1) zur Erwärmung der in den Heizraum eintretenden Luft, namentlich der grossen Menge Stickstoff, sowie ferner des Brennstoffes auf die Ofentemperatur verbraucht werden, 2) a) zur Lösung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs aus ihren Verbindungen im Brennmaterial und b) zur Spaltung der Sauerstoffmoleküle in wirkungsfähige Atome erforderlich sind**), 3) von den den Verbrennungsraum verlassenden Verbrennungsproducten, a) der Asche, b) dem Kohlensäureanhydrid und Wasser, 4) von der überschüssig zugelassenen Luft entführt und 5) durch die Ofenwandungen nutzlos abgeleitet werden. Ein Theil der letzteren wird neuerdings häufig wiedergewonnen. (s. u.)

Bei der Beurtheilung der Leistung einer Feuerung ist zu unterscheiden zwischen der Menge (Quantität) der entwickelten Wärme überhaupt, und der mit einer bestimmten Gewichtsmenge in einer bestimmten Zeit und auf einem bestimmten Raum entwickelten Menge von Wärme, d. h. der Höhe des hervorgebrachten Wärmegrades (Intensität der Temperatur). Die die Wärme-Quantität bedingenden Eigenschaften eines Brennmaterials heissen seine Brennkraft oder sein Wärmeeffect: (absoluter Wärmeeffect mit Beziehung auf das Gewicht, specifischer Wärmeeffect mit Beziehung auf das Volum); die die Intensität bedingenden Eigenschaften: Heizkraft oder pyrometrischer Wärmeeffect.

Die Grösse der Brennkraft eines Materials hängt ab von seinem Gehalt an nicht oder nicht vollständig mit Sauer-

*) Die zur Erhöhung der Temperatur von 1 Gewichtstheil Wasser (1 Kg.) um 1 Grad erforderliche Wärmemenge. Kohlenstoff liefert 8080 Wärmeeinheiten, heisst also: durch Verbrennung von 1 Kg. Kohlenstoff wird die Temperatur von 8080 Kg. Wasser um 1⁰ erhöht.

**) Dieser Factor ist freilich auch bei der Bestimmung der Wärmeeinheiten des Kohlenstoffs und Wasserstoffs für sich nicht berücksichtigt.

stoff gesättigten oder verbindbaren Grundstoffen, in erster Linie Wasserstoff, in zweiter Kohlenstoff. Sie wird beeinträchtigt durch die Gegenwart von Wärme raubenden Stoffen (z. B. Wasser, Asche). Sie wird zur höchsten Entwickelung gebracht durch möglichst vollständige Verbrennung (z.B. des Kohlenstoff's zu Kohlensäureanhydrid, weil dabei 3—4mal so viel Wärme erzeugt wird, als bei der Bildung von Kohlenoxyd (durch Reduction des Kohlensäureanhydrids). — Die Grösse der Heizkraft eines Materials hängt ab von seiner Brennkraft, d. h. aber hier von dem Vorherrschen des Kohlenstoffes, weil dessen Verbrennungsproduct (Kohlensäure) nur etwa viermal so wenig Wärme entführt als das des Wasserstoffes (der Wasserdampf). Die specifische Wärme des Wassers ist viermal so gross wie die der Kohlensäure und diese entsteht in nicht halb so grosser Menge wie ersteres. (1 Kg. Wasserstoff liefert 9 Kg. Wasser, 1 Kg. Kohlenstoff $3^2/_3$ Kg. Kohlensäure.) Die kohlenstoffreichen Koks und Holzkohlen liefern daher höhere Temperaturen als das wasserstoff- (und sauerstoff-)reiche Holz. Die Heizkraft wird zur höchsten Entfaltung gebracht durch 1) möglichste Beschleunigung der Verbrennung. Man erreicht dieses a) durch zweckmässige Zerkleinerung des Materials (die theoretisch angezeigteste Form ist die einer feinporigen Kugel). b) Durch Einpressen der Luft in den Verbrennungsraum (durch Gebläse). 2) Vermeidung jedweder Herabstimmung der Temperatur. Man erreicht dies a) durch Zusammendrängen der Verbrennung in einen kleinen, mit schlecht wärmeleitenden Wänden versehenen Raum, damit möglichst viel Wärme an derselben Stelle auf den zu erhitzenden Stoff übergehen könne; b) durch Vorwärmung des Brennmaterials, namentlich der Luft. Die Ausbeute wurde bei der Eisenproduction durch Erwärmung der Gebläseluft um $^1/_5$ — $^1/_3$ erhöht, der Brennstoffverbrauch um $^1/_4$ vermindert. (Knapp.)

Einer Fortführung von Wärme durch die Verbrennungsgase vorzubeugen, z. B. durch langsame Beseitigung derselben, was man durch Vornahme der Verbrennung unter erhöhtem Druck erreichen könnte, ist noch nicht gelungen.

Die höchsten Wärmegrade wird man erzielen durch Verbrennung von höchst dichtem, aber pulverförmigen, zugänglich geschichteten und bereits glühend gemachten Kohlenstoff (z. B. Anthracitstaub), mit möglichst hoch erhitztem

und gepressten Sauerstoff unter erhöhtem Druck (um den Abzug der Verbrennungsgase zu verlangsamen).

Brennstoffe. Allgemeines. Der ursprünglich von der Natur dargebotene Brennstoff ist die Pflanzenfaser (im Wesentlichen Cellulose $C_6H_{10}O_5$ mit 44,45 Prc. Kohlenstoff, 6,17 Prc. Wasserstoff, 40,38 Prc. Sauerstoff), welche sich, mitunter von harzartigen und anderen kohlenstoffreichen Stoffen überzogen und durchdrungen, in reicher Menge im Holze findet. (Lufttrockenes Buchenholz enthält 39,10 Prc. Kohlenstoff, 4,90 Prc. Wasserstoff, 36,00 Prc. Sauerstoff, 20,00 Prc. Wasser und Asche.) Die Heizkraft des Holzes ist aber wegen der wenig dichten Beschaffenheit und der Menge des darin enthaltenen Wassers verhältnissmässig sehr klein. Weil die Technik namentlich Brennstoffe von hoher Heizkraft bedarf, so sucht man im Holz den Kohlenstoff anzureichern und zu verdichten. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man Holz bei Luftabschluss und unter Druck glüht. Dann wird der Sauerstoff, zum Theil mit Wasserstoff zum Theil mit Kohlen- und Wasserstoff verbunden, neben einigen andern Verbindungen entweichen, die vorhandenen oder sich bildenden, leicht zersetzlichen Kohlenwasserstoffe geben ebenfalls Wasserstoff ab und ihr Kohlenstoff verkittet gemeinsam mit schwer zersetzlichen, flüchtigen Kohlenwasserstoffen die Theilchen des Kohlenstoffs aus der nicht flüchtigen Cellulose. Durch diesen Process (Verkohlungsprocess) wird somit das Holz zersetzt und ein kohlenstoffreicherer (bis zu 93 Prc. Kohlenstoff), dichterer also besserer Brennstoff als Rückstand gewonnen. — Dieser Hergang hat sich auch in der Natur durch die Wärme, welche durch die Zersetzung von Pflanzenstoffen (wie z. B. im Düngerhaufen) erzeugt wird, vollzogen. Die Pflanzenmassen wurden meistens während ihrer Vermoderung durch Erdumwälzungen begraben. Der hohe, namentlich auch durch gewaltige Wassermassen bewirkte Druck verursachte ihre Verdichtung. Der Zersetzungsprocess ist aber häufig unterbrochen, selten zu Ende geführt. Die dabei entstandenen Producte zeigen verschiedene Stadien seines Verlaufs. Unter Abspaltung oben erwähnter flüchtiger Producte ist zunächst Braunkohle, in der der Kohlenstoffgehalt von 50 auf 60 Prc. gestiegen, der Sauerstoff-, Wasserstoffgehalt von 50 auf 21 Prc. vermindert ist, dann

Steinkohle (79 Prc. Kohlenstoff, 14 Prc. Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff), dann Anthracit (91 Prc. Kohlenstoff, 6 Prc. Sauer- und Wasserstoff, der Rest Asche) entstanden.

Die Kohle enthält alle nichtflüchtigen und viele schwerflüchtigen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere, soweit dieselben nicht später durch Gewässer u. s. w. entfernt worden sind. Daher findet man z. B. stickstoffhaltige Verbindungen und Asche in allen Kohlen.

Zwischen Holz und Braunkohle steht der noch in der Gegenwart durch Verkohlung bei niedriger Temperatur (Vermoderung) sich bildende Torf. Er ist aus Pflanzen, meist Sumpfgewächsen (Torfmoosen), entstanden, die auf der Oberfläche des Moores noch weiter wachsen, während die in den tieferen Schichten befindlichen Pflanzen, durch Wasser von der Luft abgeschlossen, allmählich in Torf übergehen.

Dass dieser, der direkten Beobachtung entzogene Bildungsprocess der natürlichen Brennstoffe in dieser Weise wirklich verlaufen ist und verläuft, ist durch Versuche, z. B. von Knapp, dargethan, welcher Holz unter erhöhtem Druck verschiedene Zeit hindurch erhitzte und dabei den natürlichen ähnliche Producte erhielt. Eine Bestätigung liegt auch in der Aehnlichkeit des Verlaufs bei der künstlichen Ausführung des Processes, bei der trockenen Destillation. Weil nämlich der kohlenstoffreiche Rückstand sehr werthvoll als Heizstoff, das wasserstoffreiche Destillat sehr brauchbar als Leuchtstoff ist, beide in der Natur nicht überall in grosser Menge vorkommen, so führt man den Process künstlich mit den von der Natur noch nicht oder nicht vollständig destillirten Stoffen, Holz, Torf, Braunkohle und Steinkohle aus (s. trockene Destillation der Brennstoffe). Die dabei zurückbleibenden Producte (künstliche Brennstoffe), Holzkohle und Koks, entsprechen dem beim natürlichen Vorgang entstehenden Anthracit, die flüchtigen (flüssigen und gasförmigen) Kohlenwasserstoffe den bituminösen Substanzen, wie Erdharzen, Asphalt, Petroleum und dem natürlichen Leuchtgas (s. d.). Die Beschaffenheit der auf künstlichem oder natürlichem Wege angereicherten Kohle ist etwas verschieden, je nachdem sie aus verschiedenen Pflanzen (oder gar Thieren) entstanden ist.

Uebersicht der Brennmaterialien.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche	Brennkraft*)	Heizkraft in °C.
I. Natürliche.						
Holz	52,65	65,25	42,10	1	0,36	960—1950
Torf.	60,44	5,96	33,60	10**)	0,35—0,65	1500—2000
Braunkohle. . .	71,20	5,87	19,90	9	0,5—0,85	1800—2200
Steinkohle . . .	76,18	5,64	18,07	7	0,7—0,93	2100—2300
Anthracit und (Steinöl) . . .	94,20	2 50	3,30	3	0,92—0,96	2250—2350
Petroleum . . .	8,6	14	0	0	1,33	
II. Künstliche.						
Holzkohle . . .	85—91	2—3	0	2—4	0,84—0,96	2190—2450
Koks	88 93	0—1	0	2—6	0,80—0,96	2290—2450
Generatorgase .	22—34	Procent	Kohlenoxyd			
	53—64	„	Stickstoff			
	1—14	„	Kohlensäure		0,06—0,18	1240—1850
(Gichtgase). . .	20—29	Procent	Kohlenoxyd			
	56—64	„	Stickstoff			
	1—19	„	Kohlensäure		0,06—0,20	1075—1850

1) Natürliche Brennstoffe. Lufttrocknes Holz (s. Zusammensetzung etc. in vorstehender Tabelle) besitzt gegenüber den andern Brennstoffen den Vorzug fast gleichbleibender Zusammensetzung und eines geringeren, fast schwefelfreien Aschengehaltes (1 Proc.), findet aber in der Industrie wenig Verwendung, weil es a) sehr viel Wasser und dem entsprechend wenig Kohlenstoff enthält (20 Proc. hygroskopisches Wasser, 4 Proc. Wasserstoff und Sauerstoff, die sich ohne starke Erhitzung in Form von Wasser abspalten, sog. chemisch gebundenes Wasser), b) weil es wenig dicht ist (specifisch viel leichter als Steinkohlen und Koks).

Die verschiedenen Hölzer haben eine sehr ungleiche Dichte und sind daher verschieden werthvoll. An Brennkraft steht z. B. das wenig dichte Föhrenholz oben an, Eichenholz in der Mitte, Buchenholz am niedrigsten; aber an Heizkraft folgen auf einander: Eichenholz, Buchen-, Tannen-, Fichten-, Lindenholz, das Eichenholz ist das dichteste.

Auch Torf, (Stechtorf, Baggertorf, d. h. durch Ablaufenlassen und Trocknen von Wasser befreiter Presstorf) wird

*) Kohlenstoff = 1.

**) Der hohe Aschengehalt erklärt sich aus der erdigen von der Entstehungsstätte herrührenden Beimengung.

seines wenn auch geringeren so doch noch hohen Wassergehaltes wegen — er ist halb verkohlte und mit erdigen Bestandtheilen vermengte Pflanzenfaser — verhältnissmässig wenig verwandt. Die Beseitigung des Wassers durch Trocknen und Pressen macht besondere Schwierigkeiten.

In letzterer Zeit wird er (z. B. in der Nähe von München) massenweise wie Heu oder Ackererde bearbeitet, mit Dampfkraft gepflügt, durch Eggen zerrissen, wie Heu gewandt, mit grossen Pflügen zusammengebracht, auf einem Band ohne Ende in die Zerkleinerungsmaschine geführt, dort fein zerstückelt, getrocknet und, um ihn zu verdichten, d. h. seine Heizkraft zu erhöhen, gepresst.

Braunkohle (siehe Zusammensetzung u. a. in obiger Tabelle) wird schon sehr ausgedehnt benutzt. 1871 wurden in Deutschland mit 23000 Arbeitern etwa 85 Millionen KgCentner Braunkohlen zu 16 Pfennigen den KgCtr. gefördert. Eine Art derselben (Schweelkohle), welche die von der natürlichen Destillation herrührenden flüchtigen Producte (Paraffin und Solaröl) noch schwammartig aufgesogen enthält, ist das Rohmaterial einer ausgedehnten Industrie zur Gewinnung jener Producte (s. d.). Aehnlich der Schweelkohle sind die eigentlich zur Steinkohle gerechneten Boghead- und Cannelkohle.

Steinkohle (s. Zusammensetzung u. a. in obiger Tabelle), der bedeutsamste Brennstoff.

1874 wurden in Deutschland 327 Mill. KgCentner Steinkohle (1860 nur 124 Mill. KgCtr.) im Werthe von 450 Mill. Mark verbraucht. Nach englischen Angaben werden 30 Proc. Steinkohle zur Eisen- und Stahlproduction, 17 Proc. für Haushaltungszwecke, 12 Proc. für Dampfmotoren, 10 Proc. zur Ausfuhr, 7 Proc. im Bergwesen, 6 Proc. zur Gasbereitung, 4 Proc. in der Glas- und Thonindustrie, 3 Proc. zur Dampfschifffahrt, 2 Proc. für die Eisenbahnen, 9 Proc. zu verschiedenen Zwecken verbraucht.

Figur 9 veranschaulicht die Oberflächenausdehnung der Kohlenfelder in den Vereinigten Staaten (a), British Amerika (b), Grossbritannien (c), Spanien (d), Frankreich (f), Belgien (g). Figur 10 die jährliche Ausbeute in Grossbritannien (a), Belgien (b), Vereinigten Staaten (c), Frankreich (d), Preussen (e), Oesterreich (f). Diese Uebersicht ist im Jahre 1865 v. Knapp mitgetheilt. Sie gewährt, da die Steinkohle die Grundlage aller Industrie ist, zugleich einen Anhalt für die Ausdehnung dieser.

Die Hauptkohlenbecken Deutschlands liegen in der Rheinprovinz (Saarbrücken und an der Ruhr), in Westphalen, Schlesien, Sachsen (Zwickau und Plauenschem Grunde); in

diesen Ländern herrscht daher auch die lebhafteste Industrie. — Die Steinkohle besteht wahrscheinlich wesentlich aus Kohlenstoff und mehr oder minder durch diesen schwarz gefärbten, festen Kohlenwasserstoffen. Sie enthält ausserdem noch geringe Mengen anderer Elemente, welche den Pflanzen entstammen, aus denen sie entstand, namentlich Stickstoff; der Schwefel findet sich meistens in Gestalt von Schwefelkies (FeS_2). Ihr Gehalt an Kohlenwasserstoffen veranlasst die Verwendung zur Leuchtgasfabrikation und bedingt die grössere oder geringere Schmelzbarkeit der Steinkohlenarten.

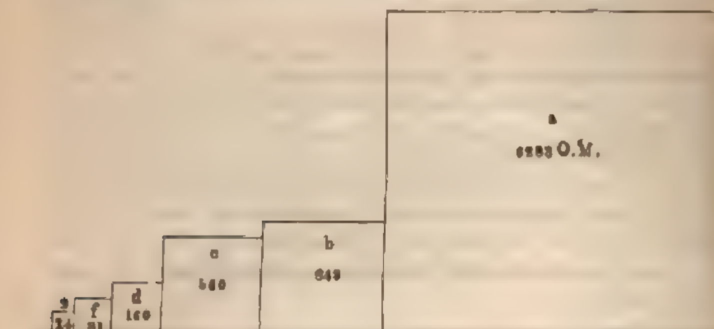


Fig. 9.

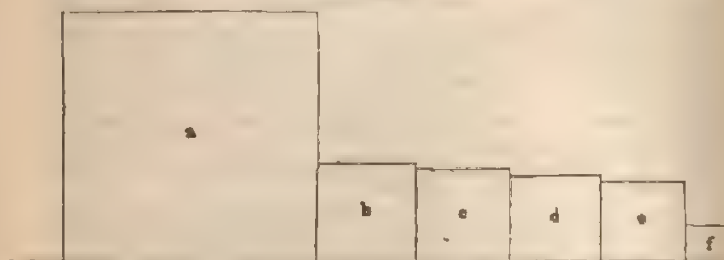


Fig. 10.

Die Schmelzbarkeit der Kohle ist wohl zu unterscheiden von einer Schmelzbarkeit im physikalischen Sinn. Sie beruht auf dem Zurückbleiben von Kohlenstoff aus geschmolzenen Kohlenwasserstoffen beim Glühen. Dieser zurückbleibende Kohlenstoff, der die Gestalt des geschmolzenen Kohlenwasserstoffs oft noch hat, verklebt häufig die ursprünglich schon vorhandene Kohle zu dichteren Massen (Koks). Darauf gründet sich eine Unterscheidung derselben.

Backkohlen schmelzen gepulvert in der Gluth zu einer sich aufblähenden Masse zusammen, sie besitzen also sehr viel schmelzbare Kohlenwasserstoffe, die bis zu 4 Proc. Wasserstoff enthalten. (Der Techniker nennt diese 4 Proc. Wasserstoff „disponibel", weil ausser ihnen noch genügend Wasserstoff vorhanden ist, um allen in der Kohle befindlichen Sauerstoff unter Wasserbildung zu binden.) Sie sind daher leicht entzündlich, geben eine rasche, aber nicht anhaltende Hitze, verstopfen ihrer Leichtschmelzbarkeit wegen leicht den Rost, hindern dadurch den Zug und eine gleichmässige Verbrennung. Ihr Reichthum an kohlenwasserstoffbildenden Bestandtheilen macht sie besonders geeignet zur Leuchtgasfabrikation.

Sinterkohlen sintern in der Hitze, besitzen weniger als 4 Proc. mit Luft noch verbrennbaren Wasserstoffs, sie sind das Hauptheizmaterial.

Sandkohlen gewinnen beim Erhitzen gar keinen Zusammenhang (nicht nur wegen Mangel an Kohlenwasserstoffen neben dem Kohlenstoff, sondern auch weil sie viel oxydirte, nicht brennbare Bestandtheile enthalten). Sie sind am sauerstoffreichsten, daher geringwerthigsten.

Man unterscheidet auch wohl (in der Praxis) zwischen **langflammigen** (kohlenwasserstoffreichen und in Folge dessen kräftig reducirend wirkenden) und **kurzflammigen**, beziehungsweise **nicht flammenden Kohlen**. Back- und langflammige Kohlen bedeuten dasselbe.

Scheerer giebt folgende Zusammenstellung von den Steinkohlen:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Chem. geb. Wasser	Hygrosk. Wasser	Asche	Abs. Wärmeeffect	Spec. Wärmeeffect	Pyr. Wärmeeffect	1 Thl erwärmt Wasser von 0—100°	1 Theil red. Blei	Spec. Gew.
Anthracit	85	3	2	5	5	0,96	1,44	2350°	60,5—74,7	26—33	1,41—1,50
Backkohlen	78	4	8	5	5	0,93	1,17	2300°	52,8—72	23—31	1,13—1,36
Sinterkohlen	75	4	11	5	5	0,89	1,16	2250°	44—61,6	19—27	1,13—1,30
Sandkohlen	69	3	18	5	5	0,79	1,06	2200°	50—71	21—31	1,05—1,34

Mitunter ist die Steinkohle von Schwefelkiesen und ähnlichen Sulfiden, welche durch Reduction aus Sulfaten, die in sie eindrangen, entstanden sind, durchsetzt.

Auch **Petroleum** wird neuerdings seit Auffindung sehr ausgedehnter Quellen desselben versuchsweise zur Heizung im Grossbetrieb herangezogen. Die leichte Regelung des Zuflusses gewährt besondere Vorzüge (namentlich auf der See). Sie macht z. B. den Heizer entbehrlich. Nach in Amerika angestellten Versuchen kann man Hochöfen durch Petroleum 3—4 mal so billig heizen als mit Koks. Ein Hochofen war (März 1874) im Betrieb. (Wagner.)

2) Künstliche Brennstoffe. Holzkohle und Koks (von coquere = kochen) durch trockene Destillation von Holz, beziehungsweise von Steinkohle erhalten. (Darstellung siehe im Abschnitt: Trockene Destillation der Brennstoffe). Sie bilden keinen Rauch (s. u.) und besitzen wegen ihrer grossen Dichte und Porosität (d. h. Zugänglichkeit für Sauerstoff) die höchste Heizkraft, Koks seiner grösseren Dichte wegen noch grössere als Holzkohle. Sie sind aber ihres Aschengehaltes wegen weniger rein als diese.

Von Holzkohlenarten unterscheidet man wohl:

	entsteht bei	Gehalt an Kohlenstoff	Gehalt an Wasser	Gehalt an Asche
1) Röst- oder Rothholz (besitzt doppelt so grosse Brennkraft wie Holz)	—	52 Proc.	40 Proc.	0,43 Proc.
2) Rost- oder Rothkohle	270°	74 „	24 „	1 „
3) Schwarzkohle (eigentliche Holzkohle)	400°	85 „	12 „	3 „

Koks stellen nicht nur „concentrirte Steinkohlen“, sondern auch eine von Schwefel (welcher bei der Verbrennung Rost und Kessel schädigendes Schwefligsäureanhydrid liefern würde), häufig auch noch von Asche befreites und zu grösseren Stücken zusammengesintertes, daher die Gebläseluft nicht durchlassendes Material dar.

Generatorgase. Weil die die vollständigste Verbrennung gestattende Form des Brennstoffs die gasförmige ist — die Feuerung ist gleichmässig und leicht regulirbar, die Wärme wird am unmittelbarsten auf den zu erhitzenden Stoff übertragen — so hat man namentlich neuerdings den Kohlenstoff und Wasserstoff des Brennstoffs zunächst durch eine unvollständige Verbrennung zu Kohlenoxyd (und Kohlenwasserstoffen) in Gasgestalt übergeführt, die Generatorgase dann in den eigentlichen Heizraum geleitet und dort mit atmosphärischem Sauerstoff vollständig verbrannt. Auf diese Weise erzielt man zugleich mit Brennstoff von geringer Heizkraft z. B. mit Torf (Neustadt a. R., August Fehn) hohe Temperaturen. Die Generatorgase bestehen aus ungefähr 33 Proc. Kohlenoxyd und 64 Proc. Stickstoff (aus der Atmosphäre); im Kohlenoxyd besitzt der Kohlenstoff noch $^2/_3$ — $^3/_4$ seiner wärmegebenden Kraft; Wasser- und Aschengehalt des Brennstoffs drücken diesen Werth herab.

Die Erzeugung der Gase geschieht in vertikal stehenden Eisencylindern (Generatoren), in denen in der Regel Kohlenabfälle (in

Benutzung derselben liegt ein grosser Vorzug der Generativfeuerung) meistens auf einem Treppenrost mit so weit gehemmtem Luftzutritt verbrannt werden, dass keine Kohlensäure entsteht. Die Generatorgase treten von der einen, atmosphärische Luft von einer anderen Seite in den Heizraum. — Meist wird mit der Generativfeuerung die Wiedergewinnung der aus dem Heizraum fortgeführten Wärme (S. 30) verbunden (Siemens' Regenerativfeuerung). So in der Glas-, Porcellan-, Schmiedeeisen-, Zink- u. a. Fabrikationen.

Aehnlich zusammengesetzte Gase werden bei der Darstellung des Roheisens als Nebenproduct (Gichtgase, s. Metallgewinnung) gewonnen.

Künstlicher Brennstoff (im engeren Sinne). Aus Brennmaterialabfällen (Kohlenklein, Sägespähnen) werden durch Pressung unter gleichzeitiger Erwärmung oder durch ein Bindemittel (Theer) Kohlenziegel (Briquets) hergestellt. Die zur Heizung der Eisenbahnwaggons, sowie zum Austrocknen neugebauter Häuser neuerdings verwandten, bestehen aus Holzkohlenklein mit geringem Salpeterzusatz.

Die Oefen. Aufgabe der Heizapparate (Oefen) ist die möglichst vollständige Uebertragung der durch das Brennmaterial erzeugten Wärme auf den zu erwärmenden Stoff. Dies wird erreicht durch möglichst vollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäureanhydrid (nicht zu Kohlenoxyd) mit der geringst möglichen Luftmenge.

Unter Umständen, z. B. bei einigen metallurgischen Processen, wird die Verbrennung absichtlich zu einer unvollständigen (Bildung von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen) gemacht, weil man neben der Erwärmung des Stoffes gleichzeitig eine reducirende Einwirkung auf denselben erstrebt.

Die in den Oefen zu erzielende Temperatur ist um so höher: a) je höher die Heizkraft des Brennmaterials ist, b) je mehr Luft zuströmt (Gebläse), aber so, dass nicht ungenutzte Luft kühlend durch den Ofen geht, und c) je wärmer dieselbe (Windheizung) in den Ofen eintritt, d) je grösser die Anzahl der Berührungspunkte von Brennstoff und Luft ist (damit möglichst viel Verbrennungswärme auf einmal erzeugt werde: also möglichste Porosität des Brennstoffs), e) je weniger das den Verbrennungsheerd bildende und in seiner Nähe befindliche Material Wärme ableitet, f) je geringer der Abstand des Ortes der Verbrennung von dem zu erhitzenden Stoff ist. Die Verbrennung muss also in einem möglichst engen Raume vorgenommen werden.

Während kohlenstoffreicher, wasserstoffarmer und daher fast ohne Flamme verbrennender Brennstoff (Holzkohle und Koks), die Ausbeutung seiner hohen Heizkraft nur durch unmittelbare Berührung mit dem zu erhitzenden Stoff ermöglicht, wird dagegen die Brennkraft des kohlenstoffärmeren, wasserstoffreicheren Brennstoffs (Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz) nur dann vollständig verwerthet, wenn nicht der Brennstoff selbst, sondern die aus ihm entwickelte, die Wärme erzeugende Flamme: brennende Kohlenwasserstoffe (und Kohlenoxyd), welche leicht an bestimmte Stellen leitbar ist, den zu erhitzenden Stoff berührt. Die Berührung von Brennstoff und zu erhitzendem Stoff ist aber wegen der Schonung des letzteren vor heisser Luft, Kohle, Asche u. s. w. in den meisten Fällen unzulässig.

Demgemäss wird unterschieden zwischen:

I. *Oefen, in denen Brennmaterial und zu erhitzender Stoff mit einander in unmittelbarer Berührung sind*, und zwar:

1) auf einem offenen Heerde: Heerdöfen (z. B. Eisenfrischheerd zur Erzeugung von Schmiedeeisen, Stahl (Fig. 11).
2) in einem geschlossenen Schacht, Schachtöfen (z. B. Eisenhochofen zur Darstellung von Roheisen (Fig. 12, S. 33).

Selten wird am Grunde des Schachtes aus dem Material eine Art Heerd erbaut, aus dem die Flamme in den Schacht emporzieht (z. B. eine Gattung Kalköfen). Allgemein trägt man in den mit



Fig. 11.

Gluth erfüllten Schacht abwechselnd Schichten von Brennmaterial und zu erhitzenden Stoff durch die obere Mündung (Gichtöffnung) ein.

Heerd- wie Schachtöfen werden stets mit Brennmaterial höchster Heizkraft (Koks, Holzkohle) und gepresster Luft (Gebläse) bedient. Man erzielt daher in ihnen die höchsten Temperaturen, sie gestatten aber keine „Schonung" des zu er-

hitzenden Stoffes. Sie werden vorzugsweise in der Metallurgie verwandt. (s. d.)

II. *Brennmaterial und zu erhitzender Stoff sind getrennt, die Flamme berührt aber den letzteren:* Flammöfen (z. B. Puddelöfen zur Erzeugung von Schmiedeeisen. Fig. 13 und 14, S. 34).

Das Brennmaterial (Steinkohle oder Braunkohle) wird auf einer zum Eintritt der Luft und zur bequemen Entfernung der Asche in den Aschenfall durchbrochenen Fläche, dem Rost, ausgebreitet, dort mit der von der Esse durch die Roststäbe aufgesogenen Luft (Zug) in innige Berührung gebracht und verbrannt. Die Wirkung der Flamme kommt auf der Heerdsohle, wohin sie schlägt, über die sie sich ausbreitet und die mit dem zu erhitzenden Material bedeckt ist, zur Wirkung. Sie zieht von hier aus über den Fuchs in die Esse.



Fig. 13.

Die erzielte Temperatur ist unter sonst gleichen Umständen niedriger als in den Heerd- und Schachtöfen, aber der zu erhitzende Stoff wird mehr geschont. Flammöfen werden vielseitig verwandt in der Metallurgie, Alkali-, Thonwaaren-, Kryolith- und anderen Industrien.

III. *Weder das Brennmaterial noch die Flamme berühren die zu erhitzenden Stoffe:* die letzteren befinden sich stets in einem von der Flamme umspielten Gefässe: Gefässöfen (z. B. Dampfkessel, Destillirblasen, Retorten).

Auch hier wird die Flamme (aus irgend welchem Brennmaterial) auf dem von der „Zugluft" durchzogenen Roste entwickelt. Sie wird möglichst dicht an dem zu erhitzenden Gefässe vorbei, oft (z. B. Dampfkessel) durch dasselbe hindurchgeführt.

Die erzielte Temperatur ist unter sonst gleichen Umständen noch niedriger, als die in Flammöfen; aber der zu erhitzende Stoff kommt hier gar nicht in unwillkommene Berührung mit der heissen Luft oder dem Brennstoff.

Rauchverzehrung. Rauchbildung. Zur möglichst ökonomischen Ausnutzung des Brennstoffs in

den Rostfeuerungen (Flamm- und Gefässöfen) sind erforderlich:

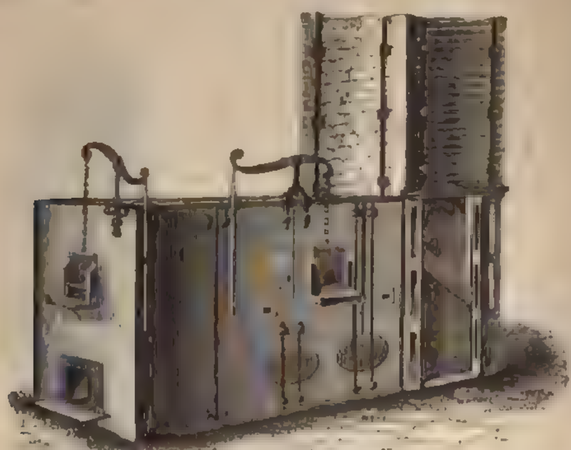


Fig. 13.

1) richtiges Verhältniss zwischen Rostöffnungen und Rostfläche.

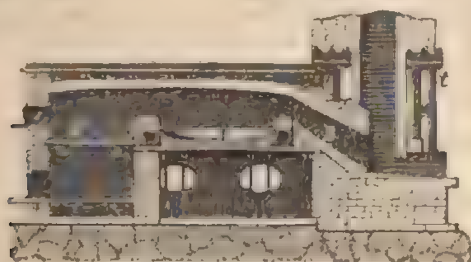


Fig. 14.

Ein Ueberschuss von Luft entführt Wärme, zu wenig Luft bedingt durch Unvollständigkeit der Verbrennung einen Verlust an Brennstoff. — Die Oeffnungen zwischen den einzelnen Roststäben sollen für Steinkohlen ein Viertel der Gesammtoberfläche des Rostes, für die kohlenstoffärmeren, Holz und Torf, ein Fünftel bis ein Siebentel betragen.

2) ununterbrochenes, gleichmässiges Nachschüren.

Unterbrechungen bei der Feuerung führen sowohl einen Verlust an Kohlenstoff (etwa 1 Proc.) durch Bildung von Russ, als

auch einen directen Wärmeverlust durch das schlechte Wärmeleitungsvermögen des Russes herbei. — Beim Aufschütten von Brennmaterial wird die Ofenthür geöffnet. In dieselbe dringt, so lange sie offen, ein ihrer Grösse entsprechender Luftstrom ein, welcher bei der Verbrennung ganz unthätig ist; er bewegt sich durch die erhitzten Ofentheile hindurch und entzieht denselben erhebliche Wärmemengen. Dadurch, sowie durch den neu aufgelegten, **kalten** Brennstoff wird eine starke Herabstimmung der Temperatur im Ofen bewirkt. Gleichzeitig wird, nach erfolgtem Schluss der Ofenthür, der Zutritt der Luft durch den neuen, die Rostöffnungen bedeckenden Brennstoff gehemmt. Gerade jetzt aber wäre eine hohe Temperatur und reichliche Luftzufuhr erforderlich, weil der neu aufgelegte Brennstoff anfangs, wenn er auch an seiner Oberfläche bereits brennt, in seinem Kerne eine trockene Destillation erleidet, wobei sich, wegen der Höhe der Temperatur namentlich, kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe entwickeln, welche zu ihrer vollständigen Verbrennung eine grössere Menge von Wärme und Luft beanspruchen. Es verbrennt unter diesen ungünstigen Verhältnissen nur der leicht verbrennliche Wasserstoff, während der mit ihm verbunden gewesene Kohlenstoff sich in staubförmiger Gestalt abscheidet und durch die Esse als Rauch entweicht. Erst nach 15—30 Minuten hat sich der frühere gewünschte Zustand wieder hergestellt, um bald, kurze Zeit vor dem Schüren, wieder ungünstige Verhältnisse hervorzurufen, indem die relativ kleine Menge des dann noch vorhandenen Brennstoffs nur wenig Luft zu ihrer Verbrennung bedarf, der gerade jetzt weniger als sonst bedeckte Rost aber verhältnissmässig grossen Mengen nicht verbrauchbarer Luft einzutreten und so der Feuerung Wärme zu entführen gestattet. Daher ist, gerade wenn viel Luft und Wärme nöthig (nach dem Schüren), zu wenig, wenn dagegen wenig Luft erforderlich wäre (vor dem Schüren), zu viel vorhanden.

Die Mittel zur **Beseitigung**, beziehungsweise **Vermeidung des Rauches** (rauchverzehrende Feuerungen) sind entweder mechanischer Art: mittelst Maschinenkraft wird eine regelmässige Zufuhr des Brennmaterials und in Folge dessen Gleichmässigkeit der Verbrennung bewirkt; oder chemischer Natur: durch geeignete Vorrichtungen wird eine möglichst vollständige Verbrennung der aus frisch aufgelegtem Brennstoff entwickelten Gase bewirkt.

Versuche, den Verbrennungsproducten, bevor sie durch die Esse entweichen, die Kohlentheilchen dadurch zu entziehen, dass man dem Rauch einen künstlichen Regen entgegen schleudert, der dieselben mit herabreissen sollte, haben keinen allgemeinen Eingang gefunden.

I. Um die *Verbrennung ganz gleichmässig zu machen* (*mechanisches Princip*), bewegt man entweder den mit Brennstoff gleichmässig bedeckten Rost mit einer zur

vollständigen Verbrennung desselben gerade hinreichenden Schnelligkeit durch den Ofen hindurch (Kettenrost, selten verwandt); oder der festliegende Rost wird fortwährend gleichmässig beschickt (Feuerung von Collier, selten verwandt).

Im ersteren Falle sind die einzelnen Roststäbe lose, kettenartig zu je zweien mit einander verbunden. Der ganze Rost stellt ein Band ohne Ende dar, welches über zwei Walzen gelegt ist und gerade so rasch unter der Feuerung herbewegt wird, dass das vorn aufgelegte Brennmaterial auf seinem Gange zum hinteren Ende eben vollständig verbrennt.

Im letzteren Falle werden die durch ein Walzenpaar in Stückchen gleicher Grösse gebrochenen Kohlen durch Arme, welche an einer horizontalen Welle sitzen, fortwährend aufgefangen und durch rasche Drehung der Welle mit einer, dem Verbrauch der Feuerung entsprechenden Schnelligkeit in dieselbe geschleudert.

II. Die zur *Verbrennung des beim Nachschüren entstehenden Rauchs gebräuchlichen Einrichtungen* (*chemisches Princip*) erstrecken sich entweder auf den Rost oder auf die Flamme.

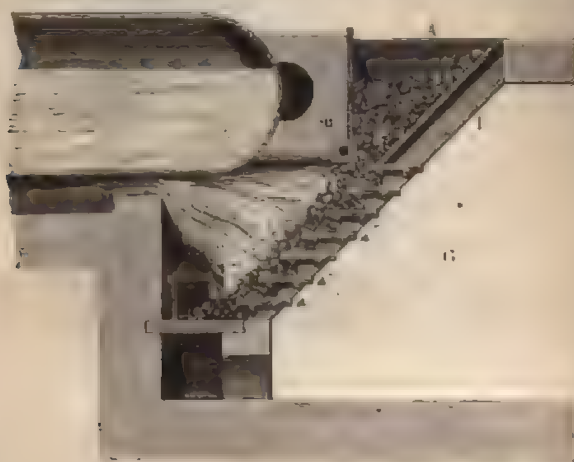


Fig. 15.

a) *Auf den Rost:* 1) Die Roststäbe sind treppenartig angeordnet, so dass das vorn auf die oberste Stufe gelegte Material während seiner Verbrennung allmählig von Stufe zu Stufe hinabrutscht. Treppenrost (Fig. 15).

Dadurch wird erreicht, dass die auf den vordersten, höchsten Stufen aus frischaufgelegtem Material entwickelten Gase durch die hohe Gluth des auf dem hintersten, untersten Theil des Rostes bereits verkokten Brennmaterials vollständig verbrannt werden, ferner, dass die Beschickung selbstthätig und continuirlich durch einen mit regulirbarem Schieber versehenen, oberhalb der Feuerung befindlichen Trichter geschehen kann, die Feuerung daher — der Rost ist stets gleichmässig bedeckt —, eine ganz gleichmässige ist. Der Treppenrost besitzt gegenüber anderen Feuerungen noch die Vortheile, dass zwischen den Stäben kein Brennmaterial durchfallen kann und sogar Brennmaterialabfälle auf ihm verwendbar sind (am ausgedehntesten in Gebrauch).



Fig. 16.

2) Beim Nachschüren wird das frische Brennmaterial nicht auf das in voller Gluth befindliche gelegt, sondern unter dasselbe geschoben, wodurch die im Anfange sich entwickelnden Gase in die volle Gluth gelangen und so vollständig verbrannt werden. Die Verbrennung findet daher in einer dem gewöhnlichen Gange entgegengesetzten Richtung, nicht vom Roste weg, sondern rückwärts, nach demselben zugekehrt statt. (Etagenrost, dem Treppenrost ähnlich.)

Die einzelnen Stäbe des Rostes bilden hier Flächen, von denen aus der Brennstoff untergeschoben wird. (Er ist wenig verbreitet.)

3) Die Flamme schlägt nicht vom Rost empor, sondern rückwärts durch den Rost in den Aschenfall und aus diesem in den Heizraum: umgekehrte oder sogenannte Pultfeuerung (Fig. 16 v. S.).

Das frische Brennmaterial wird hierbei in Wirklichkeit unter die Flamme gelegt. Die fortwährend offene Ofenthür ist die einzige Oeffnung für die Zugluft. Etwa durch den Rost hindurchgefallenes, noch nicht verbranntes Brennmaterial verbrennt in dem Aschenfalle vollständig, die Verbrennung des letzteren wird mitunter dadurch unterstützt, dass man mehr oder weniger Luft durch einen besonderen kleinen Kanal zutreten lässt. Uebelstände: Der Rost leidet sehr (die Flamme schlägt immer durch ihn hindurch), Flugasche, welche die Kanäle leicht verstopft, wird von der Flamme aus dem Aschenfall in dieselbe hineingeführt, und die zu erhitzenden Gefässe werden nicht direkt von der Flamme berührt.

b) Auf die Flamme. Die Gluth einer im vollen Gange befindlichen, keine Destillationsproducte mehr entwickelnden Feuerung verbrennt die Gase, welche aus einer zweiten, frisch beschickten, entweichen. Doppelrost (Fairbairn, Fig. 17).

Zwei gewöhnliche Feuerungen liegen unmittelbar aber getrennt neben einander, nur im hintersten Theile schlagen die Flammen zusammen. Sie werden abwechselnd und zwar so beschickt, dass die eine Feuerung gerade dann erst frisches Brennmaterial erhält, wenn die andere sich auf dem Höhepunkt ihrer Wärmeentwickelung befindet. Durch die Gluth dieser Feuerung wird dort, wo die Flammen zusammenschlagen, der von jener neubeschickten entwickelte Rauch verbrannt. Zur Unterstützung der Verbrennung lässt man neuerdings wohl durch geeignete Canäle etwas Zugluft an diesen Vereinigungspunkt der Feuerungen treten.



Fig. 17.

Der Doppelrost erhöht gegenüber einer gewöhnlichen Feuerung den Wärmeeffect eines Brennmaterials um 8 bis 10 Proc. und wird sehr ausgedehnt benutzt.

Mitunter führt man auch zur Erreichung desselben Zweckes bei gewöhnlichen Feuerungen direkt in die hinteren Theile der Flamme einen zweiten kleinen, sogenannten Nebenluftstrom, der wo möglich behufs kräftigerer Wirkung durch die von der Flamme an die Ofenwandungen abgegebene Wärme (er passirt dieselbe in geeigneten Canälen) vorgewärmt wird. — Durch mehrere solcher vorgewärmten Nebenluftströme, sowie durch festes Zusammenhalten der Wärme (Gall'sche Feuerung) wird eine so hohe Temperatur erzeugt, dass der Schornstein sehr niedrig sein darf und dadurch an Wärme zur Erzeugung des Zuges gespart wird.

Die Beurtheilung des Werthes der verschiedenen rauchverzehrenden Feuerungen wird durch den grossen, nicht allgemein berechenbaren Einfluss des Heizers, der durch rasches und rechtzeitiges Schüren 10—30 Proc. an Brennmaterial ersparen kann, erheblich erschwert. Durch Prämiirung der Locomotivführer wurde der Brennmaterial-Verbrauch um 10 Proc. herabgedrückt.

Wiedergewinnung der abfallenden Wärme. Etwa $^1/_3$ der von einer Feuerung entwickelten Wärme gelangt nicht zu der beabsichtigten Wirkung, sondern wird durch die die Feuerung verlassenden Gase an die Ofen- und Essenwände übertragen und fortgeführt. Ein (jedoch nur der kleinere) Theil dieser Wärme wird zur Hervorbringung des Zuges verwerthet und ist hierzu unentbehrlich. Ein weiterer wird häufig dadurch wiedergewonnen, dass man die Feuerluft vor ihrem Eintritt in die Esse Canäle passiren lässt, auf denen Gefässe mit zu erwärmendem Stoff, in der Regel abzudampfender Flüssigkeit, ruhen. [So wird z. B. die aus den Puddelöfen (Schmiedeeisenfabrikation, s. Metallgewinnung) abziehende Feuerluft zur Heizung von Dampfkesseln verwandt, welche die Kraft zum Betriebe der grossen Walz- und Hammerwerke liefern.]

In weit erschöpfenderer Weise wird die abfallende Wärme zur Erwärmung der Zugluft und des Brennmaterials verwandt, und so die der Feuerstätte entzogene Wärme in dieselbe zurückgeführt. Am vollständigsten gelingt dieses bei Anwendung gasförmigen Brennmaterials (Generatorgasen).

In der Siemens'schen Regenerativfeuerung passiren die Verbrennungsgase vor ihrem Eintritt in die Esse zwei mit Chamottesteinen lose ausgesetzte Kammern, welche ihnen einen grossen Theil ihrer Wärme entziehen und dieselbe gleichsam aufspeichern. Eine halbe Stunde nach Beginn des Betriebes ist die Tem-

peratur in diesen Kammern eine sehr hohe geworden. Man leitet nun die Verbrennungsgase durch eine Ventilverschiebung in zwei andere, den ersteren genau entsprechende Kammern, welche gleichfalls den Weg zum Schornstein vermitteln. Durch die beiden heissen, nun frei gewordenen Kammern strömen jetzt aber, gleichfalls durch Ventile regulirt, in umgekehrter Richtung — nämlich in den Ofen — durch die eine Generatorgas, durch die andere Luft, und führen so die aus dem Heizraum fortgeschleppte, in den Kammern angesammelte Wärme in denselben zurück. Nach einer halben Stunde wird wieder gewechselt; Luft und Generatorgase treten in das andere, frisch vorgewärmte Kammerpaar, während die Verbrennungsproducte durch die von jenen geräumten, nun wieder abgekühlten



Fig. 18.

Kammern ihren Weg in den Schornstein nehmen, und so fort. — Ein (durch ein neues patentirtes Verfahren anscheinend beseitigter) Uebelstand liegt darin, dass die den Generator verlassenden heissen Gase zur Schonung der Ventile nicht direkt in diese Kammern einströmen dürfen, sondern erst eine Abkühlung erfahren müssen. Sie passiren zu diesem Zwecke weite, in der Regel an der Aussenseite der Gebäude angebrachte Röhren und setzen in diesen gleichzeitig den im Generator etwa gebildeten Theer ab. — Ausserdem ist die Anlage der Siemens'schen Feuerung theuer, erfordert viel Wartung und gute Kohle. — Ponsard macht die Wiedergewinnung (Regeneration) der aus dem Ofen fortgeführten Wärme zu einer continuirlichen, indem er die Luft sich an den Wänden der Canäle erwärmen lässt, durch welche die Feuergase aus dem Ofen in die

Esse abziehen. Die Generatorgase treten unmittelbar aus den Generatoren in den Ofen.

Eine noch ökonomischere Ausnützung gestattet derjenige Schachtofenbetrieb, welcher keine sehr hohe Temperatur erfordert (Cement, Porcellan, Glasfabrikation, Kalk-, Gyps-, Ziegelsteinbrennereien).

Beim Hoffmann'schen Ringofen (Fig. 18 v. S.) sind etwa 12—16 Schachtöfen in einem Kreise (in neuerer Zeit zur Ersparung von Baumaterial in einer Ellipse) unmittelbar an einander gebaut, so dass sie, da die je zwei benachbarte

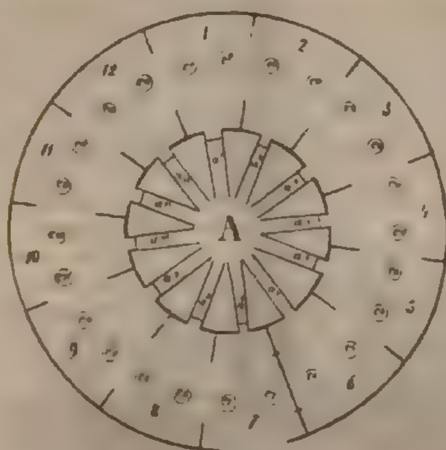


Fig. 19.

Oefen trennenden Scheidewände für gewöhnlich hinweggenommen sind, einen hohlen Ring bilden. Jeder Ofen oder jede Abtheilung des Hohlringes steht mit der im Mittelpunkt befindlichen Esse (A, Fig. 19) durch ein abschliessbares Rauchrohr a^1, a^2, a^3 . . . . in Verbindung. Jede empfängt ihr Brennmaterial durch Oeffnungen c^1, c^2, c^3, c^4 . . . . in der Decke des Ofens, die durch eiserne Glocken verschlossen werden. Die Abtheilungen werden der Reihe nach mit dem zu brennenden Material gefüllt, nach einander in Betrieb gesetzt und zwar so, dass zur Zeit immer nur eine der Abtheilungen in voller Gluth sich befindet. Sei dies

z. B. No. 1 und sei ihr No. 12 vorangegangen, so wird ihr No. 2 folgen. Gerade jetzt wird nun No. 7 ausgeräumt. Alle anderen sind gefüllt und zwar entweder wie No. 8, 9, 10, 11, 12 mit bereits vor Kurzem fertig gewordener Waare, oder wie No. 2, 3, 4, 5, 6 mit noch zu brennender. — No. 8, 9, 10, 11, 12 sind daher, je weiter man in ihrer Reihe nach No. 1 hin fortschreitet, noch um so wärmer. Indem man nun die zur Verbrennung in No. 1 erforderliche Luft zwingt, bei der (im Ausräumen begriffenen) Abtheilung 7 einzutreten und durch 8, 9, 10, 11, 12 nach 1 hinzuströmen, erwärmt man dieselben fortschreitend immer mehr und mehr und bewirkt gleichzeitig eine ganz allmählige, durch die Natur des Materials geforderte Abkühlung der fertig gebrannten Waare. Indem man ferner die abziehenden Feurungsgase nöthigt, nicht direkt bei a^1 in die Esse zu treten, sondern erst bei a^6, also die demnächst in Betrieb zu setzenden Abtheilungen zu durchströmen, bewirkt man eine Vorwärmung der letzteren in der Weise, dass die zunächst in Betrieb kommende (Nr. 2) am stärksten, die darauf folgende (Nr. 3) am zweitstärksten u. s. w. erhitzt wird. Dieser Weg wird der Luft einfach dadurch vorgeschrieben, dass man die Communikation zwischen Nr. 6 und der in Ausräumung und Neubeschickung begriffenen Nr. 7 durch eine eiserne Platte unterbricht, den Verbrennungsgasen aber dadurch, dass alle Canäle zum Schornstein bis auf a^6 verschlossen werden. Der Zug im Schornstein zieht dann die durch 7 eintretende Luft durch Nr. 8, 9, 10, 11, 12 hindurch nach Nr. 1 und von dort die Verbrennungsgase durch 2, 3, 4, 5, 6, c^6 hindurch in den Schornstein. — Nachdem Nr. 1 fertig gebrannt ist, wird die eiserne Platte eine Abtheilung weiter zwischen 7 und 8 eingesetzt, c^6 geschlossen, c^7 geöffnet, Nr. 8 ausgeräumt, neu beschickt und darauf Nr. 2 in Betrieb genommen, d. h. mit Brennmaterial versehen. So geht der Verlauf continuirlich fort. Die Oefen liefern täglich 2500—40,000 Stück Ziegelsteine beziehungsw. 60—2000 Ctr gebrannten Kalk. Die Brennstoffersparniss beträgt bis zu 50 Prc.

In neuester Zeit hat man die Brennstoffersparniss nach diesem Princip noch dadurch zu erhöhen gesucht, dass man nur eine unausgesetzt im Betrieb befindliche Ofenabtheilung

baut und durch diese das auf kleine Wagen gepackte Material langsam hindurchzieht. (Canalofen.)

Ein durch den Ofen hindurchgehender grader Schienenstrang ist ganz mit Wagen (A Fig. 20) 20—40 an der Zahl besetzt. Er ist von einem gemauerten Tunnel (Canal), der sich auf beiden Seiten des Ofens (gleich lang) an diesen anschliesst, umgeben. Die Esse befindet sich nicht über dem eigentlichen Ofen, sondern an dem einen Ende des Tunnels und zwar an demjenigen, in den die Wagen eingeführt werden. Dadurch ist man im Stande, der Zugluft folgenden Weg vorzuschreiben: Sie tritt an demselben Ende, an dem sich die Esse befindet, in den Tunnel ein, wird aber gezwungen unter den Wagen (D Fig. 20) und zwar bis zum entgegengesetzten Ende hinzustreichen, um dieselben abzukühlen. Darauf legt die Luft denselben Weg über den Wagen nach der Esse hin zurück und entweicht aus derselben. Sie wärmt sich auf diesem Gange, indem sie zunächst mit der fertiggebrannten, noch heissen Waare in Berührung kömmt, allmählig vor, denn sie kommt ja in immer heissere Regionen des Ofens, kühlt andererseits jene ab. Nachdem sie durch die Betheiligung am Verbrennungsprocesse im Ofen selbst mit Wärme gleichsam überladen ist, überträgt sie auf dem weiteren Wege zur Esse den grössten Theil davon an das dem Ofen immer näher rückende Rohmaterial, wärmt dieses also vor. Der über den Wagen befindliche Theil des Canals ist dadurch von dem unteren getrennt, dass alle Wagen des Zuges auf beiden Seiten mit dazu bestimmten Blechen in Sandrinnen, welche der Länge des Ofens entlang laufen (a Fig. 20), tauchen und so einen dem Wasserverschluss analogen Sandverschluss bilden. Etwa alle zwei Stunden wird ein Wagen herausgezogen und ein neubeschickter am entgegengesetzten Ende eingeführt. — Die beiden Tunnelausgänge sind derart verschliessbar, dass bei Einführung und beim Herausziehen der Wagen keine Wärme verloren geht und der Zug auf seinem Wege keine Ablenkungen erleidet.



Fig. 20.

Bestimmung der Brennkraft (Brennwerth) **und der Heizkraft** (Heizwerth).

1) **Brennwerth.** Die Brennkraft eines Stoffes ist der Ausdruck seines Gehaltes an wärmegebenden Bestandtheilen: Kohlenstoff und Wasserstoff, im Verhältniss zu den nicht Wärme gebenden: namentlich Wasser und Asche. Die Verschiedenheit in der Art der Bindung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Brennstoff bedingt eine Verschiedenheit des Wärmeeffectes.

Wenn es sich nur um den Vergleich der Brennkraft gleichartiger Brennstoffe, z. B. von zwei Steinkohlensorten

handelt, so genügt in der Regel die Bestimmung des Aschen- und Wasser-, vielleicht auch noch des Schwefelgehaltes.

Der **Schwefelgehalt** in Steinkohle und Koks wird dadurch bestimmt, dass man das fein zerriebene Material mit Soda und gebrannter Magnesia (der Zusatz letzterer geschieht, um einer Schmelzung vorzubeugen und die Masse locker zu erhalten) etwa eine Stunde lang glüht, darauf noch einmal mit etwas Ammoniumnitrat erhitzt und aus der wässrigen, angesäuerten Lösung der Masse die Schwefelsäure mit Bariumchlorid fällt (Eschka). — Nach Landolt, Sauer, Muck wird der Brennstoff im Sauerstoffstrom verbrannt, das entstandene Schwefligsäureanhydrid in bromhaltiger Salzsäure aufgefangen und die dadurch gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise durch Bariumchlorid gefällt.

Umständlicher ist die Feststellung des Brennwerthes bei **absoluten** Bestimmungen. Die Wärme gestattet ihrer Natur nach nur die vergleichende Messung irgend einer ihrer Wirkungen. Man pflegt die von einem Brennstoff oder einer Feuerung gelieferte Wärmemenge an der Temperaturerhöhung zu messen, welche sie in einer bestimmten Wassermenge bewirkt, und bezeichnet als Wärmeeinheit oder Calorie (W. E.) die zur Erhöhung von 1 Gewichtstheil Wasser um 1 Grad erforderliche Menge. Man ermittelt stets den absoluten Wärmeeffect und berechnet erforderlichenfalls aus diesem den specifischen durch Multiplication mit dem spec. Gewicht des betreffenden Brennstoffs.

Namentlich früher wurden die von einem Brennstoff gelieferten Calorien **theoretisch** aus dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt desselben berechnet. Es war ein für alle Mal festgestellt, dass bei einer Verbrennung 1 Gewichtstheil Kohlenstoff die Temperatur von etwa dem 8000fachen, ein Gewichtstheil Wasserstoff die von dem 35000fachen seines Gewichtes Wasser um einen Grad zu erhöhen vermögen. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde entweder analytisch ermittelt (eine für die Technik nicht sehr bequeme Methode, weil sie sehr zeitraubend ist und sich ihr nur kleine Mengen des Brennstoffes unterwerfen lassen, während es gerade wünschenswerth ist, aus zahlreichen Proben eine grössere Mittelprobe zu untersuchen), oder man bestimmte die beiden Elemente in Summa aus der zu ihrer Verbrennung erforderlichen Menge von Sauerstoff. Dies war statthaft, so lange nach den älteren calorimetrischen Bestimmungen (Rumford) das Verhältniss der Wärmeeffecte

von Wasserstoff und Kohlenstoff (3 : 1) annähernd den von beiden Elementen bei ihrer Verbrennung aufgenommenen Sauerstoffmengen ($2^2/_3$: 1) gleichgesetzt werden konnte. Favre und Silbermann u. A. haben jedoch das Verhältniss der Wärmeeffecte jener Elemente auf 4,4 : 1 festgestellt; auch sind die von den Elementen gelieferten Wärmemengen nicht ohne weiteres gleich den von Verbindungen derselben hervorgebrachten. Trotzdem wird diese Methode ihrer Bequemlichkeit wegen noch gegenwärtig vielfach benutzt.

Nach Berthier schmilzt man die zu untersuchende getrocknete und feingepulverte Probe in einem Tiegel mit einem Ueberschuss von Bleiglatte zusammen. Der Sauerstoff der letzteren oxydirt den Kohlenstoff und Wasserstoff, z. B. $C_xH_y + PbO_{\left(2x+\frac{y}{2}\right)} = (CO_2)x + (H_2O)\frac{y}{2}$ und seine Menge ergiebt sich aus dem Gewichte des Bleiregulus, der bei dem Processe entsteht. Die im Material etwa enthaltenen Sauerstoffmengen werden bei der Rechnung berücksichtigt. Dabei wird aber in unrichtiger Weise vorausgesetzt, dass das Verhältniss von Kohlen- und Wasserstoff in allen Brennmaterialien das gleiche sei. Man benutzt das Verfahren daher auch nur für wasserstoffarme Stoffe und erhöht, da sich dies für praktische Versuche als hinreichend genau erwiesen hat, den gefundenen Werth um etwa ein Neuntel.

Jetzt ermittelt man meistens — und gewinnt so unmittelbar für die Praxis verwerthbare Resultate — den Brennwerth als Verdampfungskraft (Karmarsch), d. h. man bestimmt diejenige Wassermenge, welche von 1 Gewichtstheil des zu prüfenden Brennmaterials in Dampf verwandelt wird. Kohlenstoff verwandelt das 12,4fache, Wasserstoff das 52,9fache seines Gewichtes Wasser in Dampf von 150°. Um 1 Kg. Wasser von 0° in Dampf von 100° zu verwandeln sind 640 W. E., in solchen von 150° 652 W. E. erforderlich. Die Bestimmungen werden entweder in kleinen Versuchskesseln, oder häufiger innerhalb des Dampfkesselbetriebes ausgeführt.

2) **Die Heizkraft,** d. h. die Höhe der durch einen Brennstoff oder eine Feuerung zu erzielenden Temperatur lässt sich aus den bei der Verbrennung gelieferten und verzehrten Wärmemengen annähernd berechnen. Sie wird ausgedrückt durch den Quotienten aus dem in Calorien angegebenen absoluten Wärmeeffect und der Summe der Producte aus den Mengen der einzelnen Verbrennungsproducte und deren specifischen Wärmen.

Oder sie lässt sich direkt messen. Die der Feuerung ausgesetzten Theile der Wärmemesser (Pyrometer) dürfen durch die Wärme keine chemische Veränderung erleiden. Die oft benutzte Ausdehnung der Metalle durch die Wärme ist zu diesem Zweck nicht verwendbar, da sie bei hoher Temperatur eine ungleichmässige ist; der Grad, in dem Toncylinder (die man früher ebenfalls zur sicheren Messung verwandte) schwinden, hat sich gleichfalls als nicht proportional mit der Höhe der Temperatur erwiesen. Das Verfahren, die Temperaturhöhe aus der Wärmezunahme zu bestimmen, welche eine bestimmte Menge Wasser dadurch erfährt, dass man eine Metallkugel oder einen Metallstab, welcher der zu prüfenden Temperatur ausgesetzt war, rasch in sie hineinlegt, so wie das andere, in den Wirkungsraum der betreffenden Feuerung eine Reihe von Legirungen von steigenden Schmelzpunkten (wie eine Scala) zu bringen, dann nachher festzustellen, bis zu welcher Legirung eine Schmelzung stattgefunden, bis zu welcher Höhe also die Temperatur sich erhoben hat, sind beide in der Regel schwierig auszuführen.

Im Allgemeinen günstig von der Praxis beurtheilt ist das Pyrometer von Siemens. Das Princip desselben beruht auf der Thatsache, dass die electrische Leitungsfähigkeit eines Drahtes für den galvanischen Strom proportional der Temperaturhöhe, der man ihn aussetzt, geschwächt wird. Diese letztere ist daher durch die leicht messbare Schwächung der Leitungsfähigkeit, welche sie verursacht, bestimmbar. Eine von der British-Association eingesetzte Commission hat jedoch bei vielen dieser Instrumente eine unzulässige Veränderlichkeit im Widerstand des Platins (s. u.) nachgewiesen.

Durch einen galvanischen Strom wird Wasser zersetzt. Während der eine Platindraht direct von der Batterie in das Gefass mit Wasser eingeführt wird, ist der andere gespalten. Seine beiden Zweige münden jedoch in dasselbe Gefass mit Wasser und über jedem der beiden befindet sich eine kleine, graduirte Glasglocke, um das entwickelte Gas aufzunehmen. Unter diesen Umständen würde von beiden Zweigen in gleichen Zeiten gleichviel Gas entwickelt werden. Der eine Zweig wird aber unter geeigneten Schutzeinrichtungen vor seinem Eintritt in das Wasser durch die auf ihre Temperatur zu untersuchende Feuerung geführt. Die Schwächung, welche er durch die von dieser entwickelten Wärme in seiner Leitungsfähigkeit erleidet, drückt sich in der schwächeren Gasentwicklung aus, die sich mit der Wirkung des anderen, nicht durch die Feuerung

geleiteten Zweiges vergleichen und dadurch feststellen lässt. Mit Hilfe einer von Siemens entworfenen Tabelle lässt sich aus der Differenz der in gleicher Zeit von beiden Zweigen entwickelten Gasmengen die Höhe der Temperatur bestimmen.

Die aus einer Heizvorrichtung entweichenden **Feuergase** lassen sich rasch, leicht und annähernd genau durch den Apparat von Orsat auf ihren Gehalt an Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Stickstoff prüfen. Man fängt durch Ansaugen ein bestimmtes Volum der Rauchgase in einer graduirten Röhre auf, schliesst dann die Verbindung der letzteren mit dem Rauchkanal ab und treibt darauf das gemessene Gas in ein mit Natronlauge gefülltes Gefäss, in dem das Kohlensäureanhydrid rasch verschluckt wird. Jetzt wird das Gasgemenge in die graduirte Röhre zurückgesogen. Die Volumverminderung drückt die Menge des vorhanden gewesenen Kohlensäureanhydrids aus. Darauf treibt man das übriggebliebene Gas in ein Gefäss, in dem es zur Absorption des Kohlenoxyds mit einer salmiakhaltigen Ammoniaklösung und mit Kupfer in Berührung kommt, zuletzt, nachdem wiederum die Volumabnahme in der graduirten Röhre gemessen wurde, führt man es in ein Gefäss mit Pyrogallussäure zur Absorption des Sauerstoffs. Das übrigbleibende Gas ist Stickstoff.

4. Kälteerzeugung*).

Verwendung. Die Kälte wird fast allgemein in Gestalt von Eis (aufgespeicherte Kälte) verwandt. Man benutzt sie 1) zur Verhütung physiologischer und chemischer Vorgänge. In allergrösster Ausdehnung zur Abkühlung der bei niedriger Temperatur in Gährung zu bringenden Bierwürze. (In der Dreherschen Brauerei wurden dazu 1862 fast 32 Millionen Kg. Eis — auf das Liter Bier etwa 1 Kg. — verwandt.) — Zur Erhaltung von Nahrungsstoffen in der Hauswirthschaft. (Dazu wurden in Newyork 1866 2½ KgCtr. auf den Kopf, in Berlin 1871 300000 KgCtr. verbraucht). Versuchsweise ist die Kälte beim Versandt australischen Fleisches benutzt.

*) Ausführlich in Meidingers Abhandlung in Hoffmann's Bericht über die Entwicklung der chem. Industrie

2) Zur Aenderung des Aggregatzustandes, Begünstigung der Krystallisation. Wahrscheinlich wirkt sie dabei häufig wie die Wärme zur Unterstützung chemischer Reactionen: so bei der Umsetzung von Salzlösungen, z. B. $SO_2O_2Mg + 2NaCl = SO_2(ONa)_2 + MgCl_2$. Das Natriumsulfat scheidet sich aus der Lösung ab. — In der Stassfurter Industrie und bei der Verarbeitung der Seewassermutterlaugen, früher auch bei Trennung des Paraffins und Stearins von den niedrigschmelzenden Oelen, jetzt noch zur Scheidung der fetten Oele vom Spiritus in der Parfümerie benutzt. 3) Zur Darstellung von gefrorenen Speisen (wobei eine Temperatur von — 12° C. erforderlich ist). 4) Zur Abkühlung der Luft (in Bierkellern, Theatern u. A.).

Da die von der Natur gelieferte Menge Eis der stetig zunehmenden Nachfrage nicht immer genügt, so wird es seit 15—20 Jahren künstlich (Kunsteis) dargestellt. Das Kunsteis ist meist nur durch sein Aeusseres (undurchsichtig, milchigweis) vom Natureis unterschieden. — In Newyork kostet 1 KgCtr., 0,5 M., in Berlin 0,39 M.

Eisfabrikation. Für die zur Eisbildung erforderliche Temperaturerniedrigung des Wassers benutzt man die Eigenschaft der Stoffe beim Uebergang in einen mehr Wärme erfordernden Aggregatzustand, Wärme zu binden und daher diese ihrer Umgebung zu entziehen. — Man erzeugt Eis durch 1) Auflösen von Salzen, 2) Verdunsten von Flüssigkeiten, 3) Wiederausdehnung zusammengepresster Gase.

1) **Eiserzeugung durch Auflösen von Salzen.** (Kältemischungen.) Kältemischungen werden im Grossbetrieb nicht verwandt, weil sie vier bis fünfmal theurer sind als die Anwendung von Eis. Man benutzt sie nur der Bequemlichkeit wegen für den Gebrauch im Hause und in der Kleinindustrie (z. B. in der Toilettenfabrikation) und hier in der Regel die Eis-Kochsalzmischung nach dem von Meidinger vereinfachten Verfahren, bei welchem man das Kochsalz nicht in fester Form, sondern (ebenso wirksam) in einer, durch eingelegtes Salz stets gesättigt gehaltenen Lösung verwendet.

Die kälteerzeugende Kraft der wichtigsten Kältemischungen (nach Meidinger).

Kältemischung.	anzuwendende Menge in Kg.		Temperatur-erniedrigung	Kosten in R.-Mark zur Bildung von 1 Kg. Eis
	Salz	Wasser		
1 Kochsalz, 3 Eis	0,5	1,5	21°	0,34–0,12
3 kryst. Glaubersalz, 2 conc. Salzsäure	2,7	1,8	37°	1,0–0,6
2 Ammonnitrit, 1 Salmiak, 3 Wasser	3	3	30°	7,6–6,8
3 Salmiak, 2 Salpeter, 10 Wasser	2,6	4,2	26°	2,6–2,2
3 Salmiak, 2 Salpeter, 4 Glaubersalz (kryst.), 9 Wasser	2,5	2,5	32°	1,8–1,6

2) **Eiserzeugung durch Verdampfen von Flüssigkeiten.** Dazu sind solche billige Flüssigkeiten geeignet, welche a) einen möglichst niedrigen Siedepunkt besitzen. [Aether siedet bei + 35°, Schwefligsäureanhydrid bei — 8°, Methyläther bei — 21°, Ammoniak bei — 33°]; b) möglichst viel Wärme bei ihrer Verdampfung aufnehmen (hohe spec. Wärme besitzen). [Aether sowie Schwefligsäureanhydrid binden 90, Ammoniak 500, Wasser 583 Calorien]; c) in Dampfgestalt grosse Löslichkeit in irgend einer billig zu beschaffenden Flüssigkeit besitzen und daher eine Luftpumpe (zur Beschleunigung der Verdunstung) entbehrlich machen. [Ammoniakgas wird bei 0° durch $\frac{1}{1050}$ seines Volums Wasser, Wasserdampf fast in gleicher Weise durch Schwefelsäure verschluckt].

Demgemäss sind die Ammoniakeismaschinen (A) am ausgedehntesten im Gebrauch. Sie gestatten eine Temperaturerniedrigung auf — 50° und können in consumreichen Städten

mit Natureis concurriren; nächst ihnen werden Aethermaschinen (B), in geringstem Umfange Wassereismaschinen (C) verwandt.

A. *Ammoniakmaschinen.* Am ausgedehntesten sind die von Ferd. Carré im Gebrauch. Sie werden a) für unterbrochenen oder b) für stetigen Betrieb eingerichtet, liefern im ersten Falle 1–2 Kg., im zweiten 25–200 Kg. Eis in der Stunde.

a) Mit unterbrochenem Betriebe. Eine höchst gesättigte wässrige Ammoniaklösung wird in einem schmiedeeisernen, cylinderförmigen Kessel auf 130–140° erwärmt. Das sich entwickelnde Gas entweicht in ein ähnliches, nach unten sich verengendes Gefäss mit doppelter Wandung. Zwischen diese beiden Wandungen begiebt sich das Ammoniak und wird dort durch die Abkühlung des diesen Behälter (in einem weiteren Kübel) umgebenden Wassers sowie durch den hohen, von der Erwärmung herrührenden Druck zu flüssigem Ammoniak verdichtet. Nachdem die grösste Menge des Gases übergetrieben ist, rückt man den ganzen Apparat in der Weise ein Stück weiter, dass der bisher über dem Feuer befindliche Kessel in den Kübel mit Wasser, das Verdichtungsgefäss, welches sich bisher dort befand, ins Freie zu stehen kommt. Das von Ammoniakgas fast vollständig befreite Wasser in dem jetzt gekühlten Entwicklungsgefässe besitzt in Folge seiner Abkühlung grosse Begier sich wiederum mit Ammoniakgas, welches es ja an seiner Oberfläche unmittelbar berührt, zu sättigen, während das verdichtete Ammoniak sehr heftig sich zu vergasen strebt, also auf das Wasser drückt. Dadurch, dass nun rasch das den ganzen Apparat erfüllende Gas vom Wasser aufgenommen wird, entsteht zunächst ein Luft- (richtiger Ammoniakgas-) verdünnter Raum, der eine immer neue rasche Verdampfung des verdichteten Ammoniaks bewirkt. Da das Wasser in dieser Weise fortwährend stark Ammoniakgas verschluckt und dadurch den Druck über dem flüssigen Ammoniak fortnimmt, so geräth dasselbe bald ins Sieden, ist in kurzer Zeit vollständig vom Wasser aufgenommen und in das Gefäss, in dem es sich ursprünglich befand, zurückgekehrt. Dabei entzog es seiner Umgebung soviel Wärme, dass ein mit Wasser gefüllter Blechcylinder, der so in das Verdichtungsgefäss eingesetzt war, dass ihn das Gefäss mit dem verdunstenden Ammoniak rings umgab, nun einen Eiscylinder von -40° C. enthält. Der Process beginnt von neuem und setzt sich in gleicher Weise fort. Die Wärme von einem Kg. Holzkohle, welche zur Erhitzung der Ammoniaklösung benutzt wurde, liefert etwa 5 Kg. Eis von -40°.

b) Mit stetigem Betriebe. (Fig. 21.) In dem stetig wirkenden Apparate sind die Principien der Rectification und der Dephlegmation (s. S. 11) benutzt, und wird in sinnreicher Weise die beim unterbrochenen Betriebe verlorengehende Wärme zur Erwärmung verwerthet. Der Entwicklungskessel A aus verzinktem Schmiedeeisen enthält in seinem oberen Theile ein System von Becken, auf denen die Ammoniaklösung hinab in den unteren Theil fliesst, ihr entgegen strömen die aus jenem durch directe Feuerung entwickelten, noch ammoniakarmen, wasserreichen Gase, welche dabei fort-

schreitend immer wasserärmer und ammoniakreicher werden. Sie gelangen fast wasserfrei in den Kühlapparat (Condensator) J J, in dem sie je nach der Temperatur des Kühlwassers (0° — 20°) unter

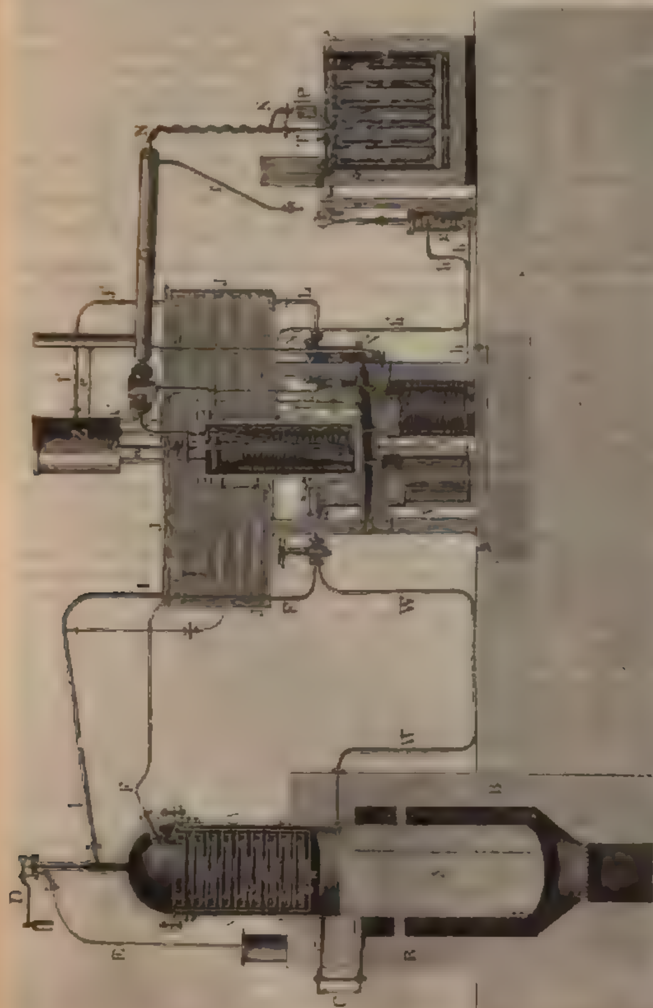


Fig. 21.

geringerem oder höherem Druck (4,4—8,5 Atmosphären) verdichtet werden und durch einen Regulator M im Ausströmen geregelt, in den mit Chlorcalciumlösung gefüllten Verdunstungsbehälter (Eisbilder) Q gelangen. Die Chlorcalcium- (oder Kochsalz-) Lösung wird ihres niedrigen Erstarrungspunktes wegen als Mittel zur Uebertragung der Kälte auf das gefrierende Wasser benutzt. Die Wiederaufnahme des in Q entwickelten Ammoniakgases geschieht in einem vierten, gekühlten Gefässe U, durch die aus dem untersten Theile des Entwickelungskessels A fortwährend ausfliessende, in X und Y gekühlte, fast ammoniakfreie Lösung. Aus U wird die neu gesättigte Lösung auf das oberste Becken des Entwickelungskessels A gepumpt. — Man construirt die Maschinen mit einer Leistungsfähigkeit von 7½—500 Kg. die Stunde. Sie liefern mit 1 Kg. Kohle 4 bis 14 Kg. Eis zu 0,35—0,18 M. für 100 Kg. und kosten 2250 bis 30000 M. (Auf 100 Kg. Eis geht ½ Kg. Ammoniak verloren.)

Man hat auch versuchsweise (Mort und Nicolle) in der Ammoniakmaschine die Verdichtung durch eine Luftpumpe beschleunigt.

B. *Aethermaschinen.* Bei der bestconstruirten (Siebe in London) wird der Aether aus einem Behälter (Kälteerzeuger), durch unausgesetzte Thätigkeit einer doppelt wirkenden Luftpumpe rasch fort- und zwar, um gleich wieder verdichtet zu werden, durch ein gekühltes, hinreichend langes Schlangenrohr hindurchgesogen und in nun wieder flüssiger Gestalt gleich in den Kälteerzeuger zurückgepresst. Auf diese Weise erreicht man in letzterem fortwährend die gewünschte Temperaturerniedrigung. Um sie auszunutzen, liegt in dem Kälteerzeuger ein System von Schlangenröhren, durch welches unausgesetzt eine Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung hindurch und nach demjenigen Gefässe hinfliesst, in dem das Eis gebildet werden soll (Eisbilder). Das Wasser wird in länglich viereckigen Kästen in jene eingehängt und, sobald es erstarrt ist, durch neues ersetzt. (Die Ausbeute beträgt auf 1 Kg. Kohle 4—5 Kg. Eis.)

Aehnlich construirt und von ziemlich gleicher Wirkung sind die namentlich neuerdings (Tellier) benutzten Methyläthermaschinen. Der niedrige Siedepunkt des Methyläthers (— 21° C.) gestattet sehr rasche, namentlich für medicinische Zwecke geeignete Eiserzeugung: Kleine gusseiserne, mit einem Hahn versehene Gefässe werden mit comprimirtem Methyläther (durch zehn Atmosphärendruck) angefüllt. Sie bringen, in Wasser gestellt, nach Oeffnung des Hahns, wobei das Gas entweicht, dasselbe zum Gefrieren.

Auch die niedrigst siedenden Theile des Petroleums und der Schwefelkohlenstoff sind wie der Aether verwandt worden. — Versuche, Kohlensäure in sinnreicher Weise gleichzeitig zur Kälte- und Krafterzeugung zu verwenden (Seyboth in Wien) sind bisher ohne Erfolg geblieben.

C. *Wassereismaschinen.* (Von Edmund Carré erfunden, von Eigel und Lesemeister in Cöln fabricirt). Die Verdunstung des Wassers, mittelst welcher die Kälte entwickelt werden soll, wird

durch unausgesetzte Fortnahme des gebildeten Wasserdampfes beschleunigt. Man bewirkt diese gleichzeitig durch fortwährendes Auspumpen (Evacuiren) und anhaltendes Absorbiren des Wasserdampfes mittelst 66gradiger Schwefelsäure. Ein halb mit Säure gefüllter Bleicylinder steht mit einer Luftpumpe und einem kleinen, mit dem zu gefrierenden Wasser gefüllten Gefässe in Verbindung. — Die Wirkung ist sehr gross, 1 Kg. Kohle liefert 17 Kg. Eis. Bei kleineren Maschinen kommen 100 Kg. auf 0,25—0,30 M., bei grösseren auf 0,10—0,15 M. [Die Maschine ist besonders für Gasthäuser, Krankenhäuser und den Hausgebrauch empfohlen, wird aber von Meidinger beanstandet, weil die kleinste Menge eintretender Luft den Betrieb aufhebt, die Handhabung der concentrirten Schwefelsäure misslich und der Verschluss schwierig zu bewerkstelligen ist.]

3) **Eiserzeugung durch Wiederausdehnung von verdichteten Gasen** (Lufteismaschinen). Man verdichtet Luft mit 2—4 Atmosphärendruck und lässt die durch die Verdichtung erhitzte Luft sich auf + 30° C. abkühlen. Bei ihrer Wiederausdehnung auf eine Atmosphäre erzeugt sie eine Temperatur von — 25 bis — 70° C. — Luft von 20° C. durch Druck von 3 Atmosphären verdichtet, dann auf 30° abgekühlt, liefert für jedes Kg. verbrauchter Kohle theoretisch 5, in Wirklichkeit 2½ Kg. Eis.

Bei der Maschine von Windhausen wird die Luft in einem dem Dampfmaschinencylinder ähnlichen Behälter mittelst Kolben unter Abkühlung verdichtet, dann in den Eiserzeuger gepresst und darauf zur Beschleunigung der Ausdehnung aus diesem wieder fortgesogen. In der Regel findet durch dieselbe Pumpe in demselben Cylinder gleichzeitig auf der einen Seite Verdichtung der Luft und Pressung nach dem Eiserzeuger hin, auf der anderen Ausdehnung d. h. Ansaugen der sich wieder ausdehnenden Luft von dem Eiserzeuger her statt. Neuerdings spritzt man auch während des Zusammendrückens zur Abkühlung der Luft Wasser in den Cylinder ein. — Die Maschine ist weniger wirksam als die Ammoniakmaschine, aber mehr geeignet zur Erzeugung kalter Luft, z. B. für Krankenhäuser, Versammlungsräume u. s. w. als jene. Namentlich für Bierlagerkeller hat sich die Anwendung von kalter Luft an Stelle von Eis bewährt, weil dadurch eine feuchte, die Schimmelbildung unterstützende Atmosphäre vermieden wird. — Die Maschine verbraucht keinen besonderen Stoff, sie liefert (Nehrlich & Comp., Frankfurt a M.) mit einer Dampfmaschine von 40 Pferdekräften in der Stunde 2500 Cm. Luft von — 30 bis — 50° C. und kostet 66000 M.

Aufbewahrung des Eises. Es handelt sich dabei um möglichst vollständigen Ausschluss der strahlenden und der leitenden Wärme aus dem Lagerraum.

Der strahlenden Warme entgeht man durch Wahl eines schattigen Ortes als Lagerstatte. — Da der Erdboden und die Luft weniger wärmeleitend sind als Wasser (man hat im Juli Thon gefunden, der noch in der Mitte gefroren war), so lagert man, um die leitende Wärme moglichst auszuschliessen, Eis in trockenen Erdschichten (nicht in feuchten Kellern) und sorgt dafür, dass dasselbe nur von ruhenden Luftschichten, mindestens 0,3 M. weiten, mit schlecht warmeleitenden Stoffen (Spreu, Torf, Sagespahne) gefüllten Doppelwandungen umgeben sei. Würden durch Bewegung immer neue Lufttheile zum Eis gelangen, so würden diese ihre Warme theilweise an das Eis abgeben und es schmelzen. — Man vermeidet, dass das Eis der Berührung mit Luft eine grosse Oberflache biete (sammelt also grosse, dichte Stucke).

Unter diesen Verhaltnissen schmilzt jährlich nur eine etwa 15 Ctm. dicke Schicht der aufgespeicherten Menge. — Wichtig ist es, das Eis bei moglichst niedriger Temperatur zu sammeln, weil es um so schlechter Warme leitet, je kalter es ist, weil ferner die beim Oeffnen der Lagerstatte etwa eingeführte Warme alsdann nicht gleich zum Schmelzen, d. h. zum Erzeugen des verderblichen Wassers verwandt wird, weil endlich etwa herabsickerndes Wasser gleich erstarrt.

Um in den feuchten Eiskellern die Bildung und das Herabfallen von Wassertropfen, welche leicht an der warmeren Decke des Kellers sich sammeln, zu vermeiden, muss mitunter durch Luftzug (Luftung) das Wasser fortgeführt werden. Brainard umgeht dies dadurch, dass er geeignete Metallbleche anbringt, auf denen die Niederschlage, ohne mit dem Eis in Berührung zu kommen, gesammelt und abgeführt werden.

Spezieller Theil.

I. Gewinnung von Kalk

(die ausgedehntest verwandte basische Verbindung).

Erzeugnisse. 1) Kalk, gebrannter Kalk, Aetzkalk, Kalkerde, Calciumoxyd (CaO): schmutzig weisse, harte Stücke, mit wechselnden Mengen von Eisenoxyd, Magnesia, Thon u. A. verunreinigt. 2) Gelöschter Kalk, Kalkpulver, Mehlkalk, Kalkhydrat, Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$: ein feines, weisses Pulver, zu dem die Kalkstücke in Berührung mit etwa 52 Proc. Wasser (Löschen) unter Wärmeentwickelung (150° C.) und Volumvergrösserung (um das Dreifache) zerfallen: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Der gelöschte Kalk verliert sein Wasser erst bei einer Temperatur von über 300°. Er lässt sich in Wasser vertheilen (Kalkbrei, Weisskalk, Kalkmilch) und in viel Wasser (763,2 Th.) lösen (Kalkwasser).

Kalk, welcher sich rasch unter bedeutender Wärmeentwickelung und Volumvergrösserung (Wachsen, Gedeihen) löscht, dabei zu einem zarten, feinen, unfühlbaren Pulver zerfällt und einen fetten, schlüpfrigen, zähe anfühlbaren Brei liefert, heisst fetter Kalk. Solcher, der umgekehrt ein rauhes, körniges Kalkmehl und einen sog. kurzen Brei liefert, heisst magerer Kalk. Letzterer ist zu vielen Verwendungen (z. B. Mörtel- und Sodafabrikation) unbrauchbar. Die Magerkeit wird verursacht durch die Gegenwart von Magnesia und Silikaten, namentlich denen des Aluminiums (Thon). Ein Gehalt von 10 Proc. Magnesia macht den Kalk mager, ein solcher von 25 Proc. macht ihn unbrauchbar. — Magnesia und Silikate beeinträchtigen auch die Feuerbeständigkeit des Kalks, befähigen ihn aber zur Herstellung von hydraulischem Mörtel.

Der Kalk (CaO) muss, da er unter Aufnahme von Wasser und Kohlensäureanhydrid aus der Luft zerfällt und unwirksam wird, frisch verwandt oder unter Luftabschluss aufbewahrt werden (s. u.).

Verwendung. Calciumoxyd und -hydroxyd bilden diejenigen basischen Verbindungen, welche vermöge ihrer Billigkeit und der Leichtigkeit einen Ueberschuss von ihnen durch Bildung von (unlöslichem) Calciumcarbonat zu beseitigen, eine sehr ausgedehnte Verwendung in der chemischen Industrie besitzen. So in den Fabrikationen von Soda nach Le Blanc und aus Kryolith, von Chorkalk und Kaliumchlorat, von Stearin, Seife, Ammonium-, Natrium- und Kaliumhydroxyd, von Glas, von Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, in den hüttenmännischen Processen (namentlich als Zuschlag und in der Platingewinnung), in der Zucker-, besonders der Rübenzuckerfabrikation, zur Reinigung des Leuchtgases von Kohlensäureanhydrid (und Schwefelwasserstoff), in der Färberei (Indigküpe), Gerberei (zum Enthaaren der Häute) und Bleicherei, zur Desinfection, zum Weichmachen des Wassers, zum Beizen des Getreides, zur Herstellung feuerfester Tiegel. — Die Eigenschaft des Calciumhydroxyds an der Luft unter Abscheidung von Wasser Kohlensäureanhydrid aufzunehmen: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CO.O_2Ca + H_2O$ und dabei steinartig zu erhärten, veranlasst die massenhafte Verwendung desselben als Mörtel (s. d.), d. h. als Mittel zur Verbindung der einzelnen Bausteine zu einem steinartigen Ganzen. — Kalk dient ausserdem als Anstrichfarbe, zur Herstellung gewisser Kitte (zur Lichterzeugung bei Erhitzung durch ein Knallgasgebläse Drumond'sches Licht) u. vielen A.

Rohstoff. Gewöhnlicher Kalkstein; graugelbe bis braune, undurchsichtige Massen von Calciumcarbonat, $CO.O_2Ca$, mit Verunreinigungen von Magnesiumcarbonat, Eisen, Thon u. A. Der Kalkstein bildet in verschiedenen Formationen Lager und Bänke von grosser Ausdehnung und Mächtigkeit. [Die besseren Arten: Marmor, Doppelspath, lithographischer Stein, Kreide werden anderweitig technisch verwandt.] Die Verwendbarkeit des Kalksteins für die Kalkfabrikation hängt von seinem Gehalt an Magnesia und Thon (s u.) ab. Man überträgt die Bezeichnungen des Kalkes „fett" und „mager" auch auf den Kalkstein. Derselbe wird bis zu einem Gehalte von 59 Proc. Calciumcarbonat verarbeitet.

Fabrikation. Uebersicht. Kalkstein wird durch Erhitzung auf 600—800° C. (Kalkbrennen) in Kohlensäureanhydrid,

welches gasförmig entweicht, und zurückbleibendes Calciumoxyd zerlegt: $CO.O_2Ca = CaO + CO_2$. Die Verbindungsneigung zwischen Kalk und Kohlensäureanhydrid ist bei dieser Temperatur 27mal so gross als bei gewöhnlicher oder bei 100°—110°. Steigt die Temperatur beim Brennen zu hoch, so sintert der Kalkstein äusserlich vermöge seines Thongehaltes (es bildet sich Calciumsilikat), das Kohlensäureanhydrid kann in Folge dessen aus dem Kern nicht entweichen (todtgebrannter Kalk). Bleibt die Temperatur zu niedrig, so wird der Kalkstein gleichfalls nicht bis auf den Kern zerlegt (nicht gargebrannt). Wird zu rasch erhitzt, so bildet sich Monocalciumcarbonat (Calciumbicarbonat) $(CO.OH.O)_2Ca$. In allen diesen Fällen löscht sich der Kalk nachher schlecht. Der Process ist beendigt, wenn das Product als eine weissglühende Masse erscheint. Er dauert um so länger, je grösser und dichter die ihm unterworfenen Stücke sind; andererseits ist aber das Erzeugniss um so haltbarer, je weniger Oberfläche es der Luft bietet.

Um die Lostrennung des Kohlensäureanhydrids zu beschleunigen, wird ein kräftiger Zug zur Fortführung der abgeschiedenen Mengen hergestellt. [Man hat zu diesem Zweck sogar Wasserdampf im Kalkofen erzeugt]. Der Kalkstein verliert beim Brennen 44 Proc. an Gewicht, 5—10 Proc. an Volum.

Das **Brennen des Kalksteins** wird mit jeder Art von Brennstoff vorgenommen, und zwar 1) (nur noch selten) in den Kohlenmeilern ähnlichen Meilern (England und Schottland). Ein solcher fasst 40—50 Cm., wird in 4—5 Tagen aufgebaut, in 5—6 Tagen fertig gebrannt; 2) in cylindrischen oder prismatischen Gruben (Böhmen); 3) in den Meilern ähnlichen, aus dem zu brennenden Stein selbst erbauten Feldöfen; 4) (am ausgedehntesten) in bleibenden Oefen, selten liegenden Flamm-, meist stehenden Flamm- oder Schachtöfen. Man unterscheidet bei den letzteren erstens zwischen solchen, in denen der Betrieb ein unterbrochener (periodischer) und solchen, bei denen er ein ununterbrochener (continuirlicher) ist; zweitens zwischen solchen, in denen Brennstoff und Kalkstein in unmittelbarer Berührung mit einander sind — sie werden in abwechselnden Schichten in denselben eingetragen — (Oefen mit sog. kleiner Flamme) und solchen, bei denen die Wärme von einer oder mehreren besonders angelegten Feuer-

stätten ausgeht (Oefen mit sog. grosser Flamme). Demnach hat man Kalköfen a) mit unterbrochenem Betrieb und grosser Flamme, b) mit unterbrochenem Betrieb und kleiner Flamme, c) mit ununterbrochenem Betrieb und grosser Flamme, d) mit ununterbrochenem Betrieb und kleiner Flamme.

a) Die Oefen mit *unterbrochenem* Betrieb und *grosser Flamme* haben einen cylindrischen, etwas ausgebauchten, auch wohl ellipsoidischen, inneren Schacht. Auf dem Grunde desselben wird aus dem Kalkstein selbst ein Gewölbe erbaut, welches die Feuerung bilden soll. Bei grösseren Oefen legt man mehrere solcher Feuerungen an. Auf das Gewölbe werden sodann die übrigen Kalksteine geschüttet. Soll schwerverbrennlicher Brennstoff wie Steinkohle, Braunkohle verwandt werden, so legt man einen Rost ein. Im Anfange wird nur schwach erhitzt und die Temperatur langsam gesteigert, um ein Bersten der das Gewölbe bildenden Steine zu vermeiden. Häufig setzt man in die Axe des Ofens eine Stange ein, die nachher verbrennt und dadurch einen den Zug befördernden Canal schafft.

b) Die Oefen mit *unterbrochenem* Betrieb und *kleiner Flamme* gleichen in der Form den eben beschriebenen, sie besitzen meist am Grunde mehrere Oeffnungen, um den Kalk zu „ziehen". Zum Inbetriebsetzen verwendet man Holz als Brennstoff, beim Betriebe selbst Steinkohlenklein. Dieses wird, mit Kalkstein geschichtet, in die Einfüllöffnung (Gicht) eingetragen.

c) Oefen mit *ununterbrochenem* Betrieb und *grosser Flamme*. Sie bestehen in der Regel aus einem cylindrischen Schachte und werden besonders für wasserstoffreichen (flammegebenden) Brennstoff, namentlich solchen, der sich nicht zum Einschichten eignet, verwandt. Die Feuerung ist entweder eine direct aus Feuerungen, welche sich neben dem Ofen befinden, entwickelte, oder es werden indirect in neben dem Ofen befindlichen Generatoren erzeugte Gase verbraunt. — Der sehr beliebte in diese Gruppe gehörende Rudesdörfer Ofen besteht aus einem runden, doppelwandigen Schacht. In den Raum zwischen den Wandungen ist ein die Wärme schlecht leitender Stoff gefüllt. Die um den Schacht herumliegenden 3—5 Feuerungen befinden sich nicht in gleicher Höhe mit der Schachtsohle, sondern etwa 4 M. über derselben. Auf diese Weise bleibt der fertig gebrannte Kalk, nachdem er die Zone der Feuerungen durchschritten hat, noch eine Weile zur Abkühlung und Wärmeabgabe an den zu brennenden Kalkstein im Ofen. In dem Maasse als unten Kalk gezogen wird, füllt man oben Kalkstein durch die Gicht ein, ja thürmt denselben dort zu einem Haufen auf. — Die Oefen mit Gasheizung finden namentlich in den mit der Zuckerfabrikation verbundenen Kalkbrennereien Anwendung. Man benutzt dort gleichzeitig das entweichende Kohlensäureanhydrid. Sie gestatten wie jede Gasfeuerung (S. 30) bessere Ausnützung des Brennstoffs (Ersparniss um mehr als die Hälfte). Die Gase passiren, bevor sie zur Verbrennung gelangen, den heissen, eben fertig gebrannten Kalk, um durch diesen vorgewärmt zu werden.

Aus dem obersten Theile des Schachtes saugt man die flüchtigen Verbrennungsproducte mit einem Gehalt von 19 Proc. Kohlensäureanhydrid fort.

d) Oefen mit *ununterbrochenem* Betrieb und *kleiner Flamme*. Die Form derselben ähnelt entweder mehr oder weniger einer Flasche (Flaschenöfen) oder der eines Trichters (Trichteröfen). Sie besitzen in der Regel mehrere Oeffnungen zum Ausziehen des Kalkes. Vor diesen sind häufig Roste angebracht, um die Asche und den Kalkstaub von den Stücken zu trennen. — In dem Maasse, als man unten fertig gebrannten Kalk zieht, wird oben Kalkstein, mit Brennstoff geschichtet, nachgefüllt. — Die vollendetste Form dieser Oefen sind die Ringöfen (S. 41) und die Canalöfen (S. 42). — Im Swans'schen Ofen sind wie beim Ringofen 6 Abtheilungen miteinander verbunden. Jede derselben besitzt einen Kettenrost, auf dem der Brennstoff allmälig vorrückt und mit stark erhitzter Luft in Berührung kommt.

Der ununterbrochene Betrieb liefert das gleichmässigste Product, weil die Steine alle im Ofen herrschenden Temperaturen nacheinander durchlaufen. Er ist der ökonomischeste, aber nur bei unausgesetztem und gleichbleibendem Absatz der Waare möglich. — Die Oefen mit kleiner Flamme gestatten eine vollständigere Ausnutzung des Brennstoffs als die mit grosser, aber das Feuer ist weniger leicht zu regeln; durch die unmittelbare Berührung von Brennstoff und Kalk wird der letztere leicht in seiner Eigenschaft geschädigt. Der Kalkstein muss auch mehr zerkleinert werden. Dadurch entstehen Kosten und das Erzeugniss wird in eine weniger haltbare (der Luft zugänglichere) Form gebracht.

Löschen des Kalks. Nimmt man dabei (s. o.) zu wenig Wasser, so werden nicht alle Theilchen in Hydroxyd übergeführt (Verbrennen des Kalks), taucht man ihn, wie dies zu geschehen pflegt, in einem Korbe in Wasser unter, so dass er zu Pulver zerfällt, so beträgt die Volumzunahme nur das $2^1/_2$fache, während dieselbe bei richtiger Wasserzugabe das $3^1/_2$fache ausmacht. — Die gleiche Trägheit beim Löschen (der Kalk wächst, gedeiht schlecht) bewirkt ein Magnesium- und Aluminiumgehalt (s. o.).

Aufbewahrung von a) *Kalk für die Mörtelbereitung.* Man besprengt den gebrannten Kalk nur mit soviel Wasser, dass er zu Pulver zerfällt, lässt den Haufen 8 Tage liegen, trennt durch ein Sieb mit $^1/_2$ Mm. weiten Maschen die gröberen Theilchen, die man zerreibt und von neuem löscht, und bewahrt das Product vor Regen geschützt auf. b) Als *Brei* erhält man ihn bei guter Beschaffenheit durch das Einsumpfen. Nachdem der Kalk mit der dreifachen Menge Wasser gelöscht worden ist, verdünnt man ihn mit einer gleichen Menge und bringt die Masse in eine Grube, welche mit Brettern und auf diesen mit Sand (einige Ctm. hoch)

bedeckt wird. Das überschüssig zugesetzte Wasser sickert rasch durch die Wandungen der Grube, und führt auch die im Kalk enthaltenen Alkalisalze, welche bei der nachherigen Verwendung schädlich wirken würden, ab. Die noch nicht gelöschten Theile werden durch dieses Verfahren nachträglich gelöscht, der Kalk wird fetter und speckiger. Man hat derartige, noch aus der Römerzeit stammende Gruben aufgefunden, in denen der Kalk nur an der Oberfläche erhärtet war.

Chemische Aufsicht. Der *Aetzkalk* wird meistens nur nach den beim Löschen einer Probe auftretenden Erscheinungen (rasches, langsames Löschen; Entwickelung von mehr oder weniger Wärme) beurtheilt. — Die *Concentration* von *Kalkmilch* ermittelt man durch Bestimmung des spec. Gewichts mittelst Aräometer.

II. Trockene Destillation von Brennstoffen.

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Brennstoffe von hoher Heizkraft: Holzkohle, Koks. 2) Farbstoff liefernde Rohstoffe: Benzol, Toluol, Anthracen (Phenol), Naphtalin (Methylalkohol) u. a. 3) zu verschiedenen Zwecken verwandte Stoffe: Ammoniak, Essigsäure, Phenol und Verwandte (Carbolsäure) u. a.

Rohstoffe. Vorzugsweise 1) Holz, 2) gewöhnliche Steinkohle und 3) diejenigen Braunkohlen-, sowie die diesen ähnlichen Steinkohlenarten, welche die bei ihrer Bildung entstandenen, flüchtigen Producte zum grössten Theil noch (schwammartig aufgesogen) enthalten, so die Schweelkohle, die Boghead- und Cannel-Kohle.

Torf steht seiner Verarbeitung und seinen Producten nach zwischen Holz- und Schweelkohle. Er wird, weil er vorwiegend die wenig werthvolle Carbolsäure liefert, namentlich in Deutschland wenig verarbeitet. Er giebt nur 30—35 Proc. sehr aschenreiche, zerbrechliche Koks, 3 Proc. eines dem Braunkohlentheer ähnlichen Theers und ist daher hier nicht weiter berücksichtigt. — Noch weniger als Torf wird die gemeine Braunkohle destillirt.

Fabrikation. Das Wesen derselben besteht in der Nachahmung, beziehungsweise Fortsetzung des von der Natur eingeleiteten Zersetzungsprocesses und zwar durch Erhitzung bei Luftabschluss (trockene Destillation), die Holzfaser (Cellulose) und ihre Verwandlungsproducte, namentlich die Schweelkohle und Steinkohle (S. 27) zu zerlegen in einen 1) an Kohlenstoff reichen, an flüchtigen Bestandtheilen armen Destillationsrückstand: Holzkohle und Koks; 2) ein an Wasserstoff (Stickstoff und Sauerstoff) reicheres, an Kohlenstoff ärmeres Destillat. Dieses besteht aus einer zähflüssigen Masse: Theer, einer wässrigen Lösung: Theerwasser, und einem Gemenge von Gasen. — Von den werthvollsten Producten enthält der Theer feste und flüssige Kohlenwasserstoffe (Paraffin, So-

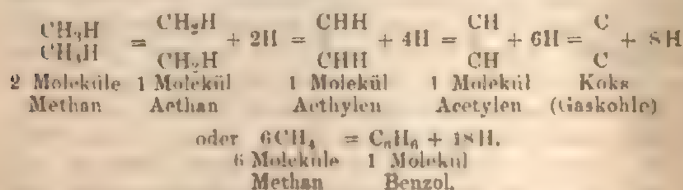
laröl, Benzol, Naphtalin, Anthracen), das Gas gasförmige (unter Umständen auch Wasserstoff), das Theerwasser etwa vorhandene Essigsäure (Methylalkohol) und Ammoniak.

Der Verlauf des Processes und damit die Ausbeute an den genannten Producten ist verschieden a) nach der verschiedenen Beschaffenheit des der Destillation unterworfenen Rohstoffs, b) nach der verschiedenen Art der Ausführung der Destillation, nämlich der Höhe der dabei gegebenen Temperatur, der Schnelligkeit, mit der letztere entwickelt wurde und der Zeit, während welcher die Destillationsproducte der Hitze ausgesetzt waren (s. Tabelle S. 63).

a) je wasserstoffreicher das Material ist, um so mehr flüchtige Producte (Theer, Theerwasser und Gas), um so weniger Koks entstehen (unter dieser Bezeichnung auch Holzkohle verstanden).

Holz liefert daher mehr flüchtige Producte als Torf, dieser mehr als Braunkohle, diese mehr als Steinkohle. — Seines relativ hohen Sauerstoffgehaltes wegen giebt Holz vorwiegend saure Producte (Essigsäure); ebenso der dem Holz verwandte Torf (Phenol und Verwandte). Das Destillat von Schweelkohlen reagirt schon alkalisch (vom Ammoniak), das von Steinkohlen ist sehr ammoniakreich. Dass aus wasserstoffreichen Materialien (Holz, Torf, Braunkohle) vorwiegend Verbindungen der sog. Fettreihe (Aethylen, Paraffin, Essigsaure u. s. w.), aus den älteren (Steinkohle) sehr vorherrschend Benzolabkömmlinge (Benzol, Naphtalin, Anthracen, Anilin, Phenol u. a.) gewonnen werden, liegt wahrscheinlich weniger in der Natur der Rohstoffe als darin, dass allgemein bei der Destillation dieser eine höhere (die Kohlenstoffatome im Molekul verdichtende) Temperatur angewandt werden muss, als bei der Destillation von Holz, Torf und Braunkohle. Braunkohlen, in glühende Retorten gefüllt, lieferten auch Benzol.

b) Je höher die Temperatur ist, um so mehr permanente Gase, namentlich Kohlenwasserstoffe werden gebildet und um so mehr Wasserstoff wird aus diesen abgeschieden, z. B.:



$$\begin{matrix} CH_3H \\ CH_3H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2H \\ CH_2H \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CHH \\ CHH \end{matrix} + 4H = \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} + 6H = \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} + 8H$$

2 Moleküle Methan — 1 Molekül Aethan — 1 Molekül Aethylen — 1 Molekül Acetylen — Koks (Gaskohle)

$$\text{oder } 6CH_4 = C_6H_6 + 18H.$$

6 Moleküle Methan — 1 Molekül Benzol.

(Die zweite Art der Umwandlung ist noch nicht genau verfolgt.)

Die vorherrschenden Producte bei der trockenen Destillation:

Rohstoff	Rückstand	Destillat		
		Theer	Theerwasser	Permanente Gase
	An Kohlenstoff angereichertes, von flüchtigen Bestandtheilen befreites Product	feste und flüssige Kohlenwasserstoffe (und Derivate derselben)	ausgesprochen basische und saure Verbindungen	vorwiegend gasförmige Kohlenwasserstoffe
Holz	Holzkohle	vorherrschend der Fettreihe angehörend	Essigsäure und Methylalkohol	der Fettreihe angehörend, wenig leuchtend und wenig Wasserstoff enthaltend, (müssen für die Verwendung zu Leuchtgas verdichtet werden)
Schweelkohle, (Boghead-, Cannel- und ähnliche Kohlen)	(Braunkohlenkoks)	vorherrschend der Fettreihe angehörend, kohlenstoffreicher als aus Holz: Paraffin, Solaröl, Phenol und Verwandte.	wenig Ammoniak	der Fettreihe angehörend, leuchtend
Steinkohle	Steinkohlenkoks	vorherrschend der Benzolreihe angehörend· Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenol, Anilin u. A.	viel Ammoniak	der Fett- und Benzolreihe angehörend und viel Wasserstoff; leuchtend.

Je höher die Temperatur ist, um so kohlenstoffreicher sind auch die Kohlenwasserstoffe, um so weniger in der Hitze zerlegbare Verbindungen wie Essigsäure, flüssige Kohlenwasserstoffe u. s. w. entstehen. — Je niedriger die Temperatur ist, um so mehr feste, flüssige und bei hoher Temperatur zersetzliche Verbindungen, wie Paraffin, Solaröl und Essigsäure, um so weniger gasförmige (namentlich Wasserstoff) und um so weniger der Benzolreihe angehörende Kohlenwasserstoffe werden gebildet. — Langsame Steigerung der Temperatur gestattet, die anfangs entstehenden festen, flüssigen und in der Hitze zerlegbaren Verbindungen (Paraffin, Essigsäure) abzudestilliren, während dieselben bei rascher Steigerung sofort in permanente Gase zersetzt werden. — Rasche Fortnahme der Destillationsproducte aus dem Orte der Erhitzung beschränkt gleichfalls die Zersetzung z. B. der Essigsäure in Methan und Kohlensäure, der Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff. In der Leuchtgasfabrikation wird daher am höchsten, in der Theerfabrikation am niedrigsten erhitzt.

Die Koksbereitung erheischt demnach eine möglichst hohe und rasch gesteigerte Temperatur, um eine möglichst vollständige Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in sich abscheidenden Kohlenstoff und Wasserstoff zu erreichen. Nach der häufig noch geltenden praktischen Regel soll umgekehrt eine verhältnissmässig niedrige Temperatur gegeben und dieselbe langsam auf das Holz oder die Steinkohle übertragen werden. Dies ist nur dadurch gerechtfertigt, dass es bei der Ausführung bisher vielleicht unmöglich war, die sehr hohe, zur vollständigen Zerspaltung erforderliche Temperatur so rasch zu geben, dass nicht erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffen verflüchtigt werden und dadurch verloren gehen. [Es ist theoretisch kaum denkbar, dass bei niedriger Temperatur in grosser Menge kohlenstoffärmere Kohlenwasserstoffe gebildet werden sollten, als bei hoher. Bei niederen Wärmegraden werden nur die wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffe nicht weiter verändert.] — Bei der Theerbereitung, d. h. wenn man viel feste und flüssige Verbindungen und möglichst wenig permanente Gase gewinnen will, ist die geringste Hitze nöthig. Dieselbe muss langsam gesteigert werden und das Destillat ist möglichst rasch aus dem Destillationsapparate fortzuschaffen. Bei der Leuchtgasbereitung, bei welcher es darauf ankommt, gasförmige, kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe zu erzeugen und dieselben möglichst wenig in Wasserstoff und nicht flüchtige Kohle (Gaskohle, Koks) zu zerlegen, erhitzt man deshalb rasch hoch und nimmt die Gase schnell aus dem Orte der Entstehung fort.

Ausgehend von einem der drei Rohstoffe: Holz, Schweelkohle, Steinkohle, kann man durch verschiedene Führung

des Betriebes: hohe oder niedrige Temperatur, langsame oder rasche Entwickelung derselben, aus jedem derselben 1) vorherrschend (als Hauptproduct) Koks, 2) vorherrschend Theer, 3) vorherrschend Leuchtgas gewinnen. Dem entspräche eine Gruppe von drei mal drei, also neun Industrien. Die Anzahl derselben wird noch dadurch erhöht, dass bei einigen von ihnen, z. B. bei der Fabrikation von Koks (als Hauptproduct) aus Holz, die Nebenproducte Theer und Gas bald mehr, bald weniger oder gar nicht gewonnen werden. [Bei dem rohesten Betriebe der Holzkohlengewinnung durch Meilerverkohlung werden die Nebenproducte gar nicht berücksichtigt, beim ökonomischesten, in sog. Meileröfen vorgenommenen, gewinnt und verwerthet man sie alle.] Andererseits wird die Anzahl dadurch verringert, dass man einmal aus Schweelkohle nie vorzugsweise Koks oder Leuchtgas fabricirt, weil sich daraus in reicher Menge das viel werthvollere Paraffin erhalten lässt, ferner dass man nicht nöthig hat, Theer vorzugsweise aus Steinkohlen darzustellen, weil derselbe in für die Nachfrage ausreichender Menge als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen gewonnen wird.

Dass man trotz der relativ geringen Ausbeute Holz in grossem Umfange auf Holzkohle verarbeitet, hat darin seinen Grund, weil es gegenüber der Steinkohle, in der sich neben dem Kohlenstoff viel nichtflüchtige Stoffe (Asche), ferner Schwefel und Stickstoff in erheblicher Menge angesammelt haben, sehr aschen-, schwefel- und stickstoffarm ist, also möglichst reinen Kohlenstoff liefert und nebenbei die Gewinnung von werthvoller Essigsäure und von Methylalkohol gestattet.

Demnach zerfällt diese Gruppe von Industrien in 1) Gewinnung von Koks, als Hauptproduct, aus A. Holz, B. Steinkohle. 2) Gewinnung von Theer und Theerwasser, als Hauptproduct, aus A. Holz, B. Schweelkohle (Boghead- und Cannelkohle). 3) Gewinnung von Leuchtgas, als Hauptproduct, aus A. Holz, B. Steinkohle. In einem ersten Anhange zur Theergewinnung aus Schweelkohle werden die dem Schweelkohlentheer entsprechenden natürlichen Producte: Erdpech, Erdharz, Asphalt, Petroleum behandelt werden. Ein zweiter wird die Verarbeitung des erst später bei der Leuchtgasgewinnung erhaltenen Steinkohlentheers besprechen, weil dieselbe der des Braunkohlentheers sehr ähnlich ist. An die Leuchtgasgewinnung

aus Holz oder Steinkohle soll sich auch die Darstellung desselben aus anderem Rohstoff (Abfällen) schliessen. Ihr vorangehen wird eine kurze Erörterung über Lichterzeugung überhaupt.

Beim Durchwandern dieser Gruppe von der Koks- bis zur Leuchtgasfabrikation wird der Betrieb ein immer mehr wirthschaftlicher. Während bei der Koksbereitung häufig Oefen zum einmaligen Gebrauch (vorübergehende Oefen), die aus dem Material zum Theil selbst erbaut sind (Meiler), verwandt werden — man benutzt dazu niemals die ökonomischesten Apparate (Retorten) — so dienen Meiler nie, Retorten ausschliesslich in der Gasfabrikation. Die in der Mitte zwischen den Meilern und Retorten stehenden sog. „festen“ Oefen werden häufig in der Koks-, auch wohl in der Theer-, nie in der Gasfabrikation gebraucht.

A. Gewinnung von Koks (und Holzkohle).

Allgemeines.

Die trockene Destillation von Holz und Steinkohle behufs Gewinnung von ausschliesslich oder vorzugsweise an verdichtetem Kohlenstoff reichen Brennstoff sollte, um den Kohlenstoff aus den Kohlenstoffverbindungen des Holzes und der Steinkohle möglichst vollständig abzuscheiden, möglichst rasch und bei möglichst hoher Temperatur geschehen. Diese Regel wird aber, wahrscheinlich weil man einen Verlust dadurch befürchtet, dass viel Kohlenwasserstoffe unzersetzt entweichen würden, nicht allgemein beachtet. Vielfach arbeitet man noch langsam und bei niedriger Temperatur.

Die Apparate (mehr noch der Holzkohlen-, als der Steinkohlenkoksgewinnung) sind ziemlich roher Art (Meiler, Meileröfen). Bei der Koksgewinnung ist es gelungen, die Destillationsproducte wenigstens theilweise oder ausschliesslich als Brennstoff zu verwerthen. Die Meilerverkohlung des Holzes wird immer mehr durch die entsprechende Theerindustrie (S. 72 ff.) verdrängt.

a) Koks- (Holzkohle-) Gewinnung aus Holz.

Allgemeines.

Die Industrie ist nur noch in sehr holzreichen Gegenden mit schlechten Verkehrsverhältnissen, wo man in

einfachster Weise den Kohlenstoff des Holzes leichter fortschaffbar und dadurch verkäuflicher machen will, im Betrieb, und würde schon weit mehr durch die Industrie, bei der Theergewinnung die Hauptsache ist (S. 73), verdrängt worden sein, wenn nicht gegen die dabei gewonnenen Kohlen (Retortenkohlen) ein in der Regel ungerechtfertigtes Vorurtheil herrschte.

Das bei der Verkohlung des Holzes entstehende Destillat (namentlich der Theer) wird entweder a) verloren gegeben oder b) gewonnen.

1) Holzkohlegewinnung ohne Nebengewinnung von Theer.

Erzeugnisse und Verwendung: Holzkohle. Reinster Brennstoff von hohem Kohlenstoffgehalt (85—91 Proc. Kohlenstoff, 2—3 Proc. Wasserstoff, 2—4 Proc. Asche), in Folge dessen von hohem Heizwerth (Brennkraft = 0,84 — 0,96 [Kohlenstoff = 1], Heizkraft = 2190° — 2450°). Die Heizkraft ist kleiner als die von Koks, Holzkohle ist aber reiner, enthält weniger Asche und anhängende mineralische Bestandtheile und wird daher vorwiegend zur Darstellung bester Eisen- und Stahlsorten verwandt. Man gewinnt sie auch als Nebenproduct, aber in der Regel von weniger guter Beschaffenheit bei der Theer- und Leuchtgasfabrikation aus Holz.

Rohstoff. Hölzer jeder Art (unbequem sind Wurzeln).

Fabrikation. Uebersicht. Dieselbe besteht in der trockenen Destillation (Verkohlung) des Holzes ohne Verwerthung der dabei gebildeten, flüchtigen Producte (s. Allgem. Th. d. Abschn).

Ausführung. Sie wird in aus dem Holz zum Theil selbst erbauten, vorübergehenden, mit beweglicher Decke versehenen Oefen vorgenommen und zwar entweder in α) Meilern, liegenden Werken oder β) Haufen, stehenden Werken.

α) *Meilerverkohlung.* Die Holzscheite werden zu einem Haufen (Fig. 22) geschichtet, der das Ansehen eines abgerundeten Kegels hat (Meiler). Man ordnet sie entweder rechtwinklig oder wenig geneigt, fast parallel zu der Axe (Quandel des Meilers, bedeckt den Haufen 15 Ctm. dick zunächst mit lockeren Stoffen (Reisig, Laub u. s. w.), darauf mit Erde oder einem Gemenge von

Kohlenstaub, Lehm und Erde und stampft diese fest. Die „Haube" erhält die stärkste Decke. Man entzündet den Meiler in dem in der Axe gebildeten engen Schacht (Quandelschacht). Die Verkoh-



Fig. 23.

lung vollzieht sich von innen nach aussen und zugleich von oben nach unten. Im Anfange bleibt der Meiler an seinem Fusse ringsum oder theilweise unbedeckt, um der Luft zu seiner Entzündung Zutritt zu gewähren. Sobald der Betrieb aber im vollen Gange ist, wird sie durch vollständige Bedeckung fast ganz abgeschnitten, damit eine möglichst geringe Verbrennung stattfindet. Die Decke gewinnt durch die in ihr sich verdichtenden Destillationsproducte ein feuchtes Ansehen (der Meiler „schwitzt"). Gegen Ende des Processes gewährt man der Luft wieder in etwas grösserem Maasse Zutritt (Zubrennen), damit die Verkohlung zu einer vollständigen werde. — Der Meiler wird, um Entzündung der Kohlen zu vermeiden, erst nach vollendeter Abkühlung vorsichtig geöffnet und gelöscht. — Man verwendet am besten 100—125 Cm. Holz, die in 8 Tagen verkohlt sind und eine Ausbeute von 20—28 Proc. liefern.

β) *Haufenverkohlung.* (Süddeutschland, Russland, Schweden). Der Meiler erhält eine fast rechtwinklig parallelepipedische Form, erhebt sich aber etwas in der Richtung der einen Schmalseite, in der die Verkohlung stattfinden soll. Dieselbe erfolgt dann fortschreitend von vorn nach hinten und ermöglicht dadurch eine theilweise Verwerthung der Verbrennungsgase. Die Kohlen können vorn schon gewonnen (gezogen) werden, während der hintere Theil des Haufens noch in Betrieb ist.

Haufen liefern eine grössere Ausbeute, fassen mehr Holz und ihr Betrieb ist leichter zu leiten. Sie erfordern dagegen Holz bester Qualität und liefern leicht specifisch leichtere Kohlen.

Chemische Aufsicht. Werthbestimmung der Holzkohle s. S. 43 ff.

2) Holzkohlegewinnung aus Holz mit Nebengewinnung von Theer.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Holzkohle (s. oben). 2) Theer, eine schwarze, zähflüssige Masse, welche durch ihren Gehalt an Phenol und Verwandten fäulnisshemmend wirkt. Sie wird deshalb zum Conserviren von Tauen, Holz (Schiffen), Fleisch, in der Dachpappenfabrikation u. A. verwandt. Das etwa gewonnene Theerwasser bleibt unberücksichtigt. Man erhält Holztheer ausserdem als Nebenproduct bei der Theer- und bei der Leuchtgasgewinnung aus Holz. 3) Unter Umständen (aus den Wurzeln der Kiefer) Kienöl, ein dem Terpentinöl sehr ähnliches, als Schmiermittel, zu Eisenlack, bunten Oelfarben u. A. verwandtes Oel.

Rohstoff. Holz jeder Art. Häufig (namentlich in Westpreussen) die harzreichen Wurzeln der Kiefer, um daraus Kienöl zu gewinnen.

Fabrikation. Uebersicht. Der Process verläuft wie bei der Verkohlung ohne Theergewinnung, nur werden die Destillationsproducte nicht verloren gegeben. Das Verfahren bildet den Uebergang von der Koks- zur Theerindustrie.

Ausführung. Die Verkohlung wird in gemauerten Meilern verschiedener Construction vorgenommen. — Die schwedischen Verkohlungsöfen z. B. besitzen an ihrer Basis rings herum kleine Oeffnungen, in welche die Flammen kleiner Holzfeuerungen, die vor denselben angebracht sind, hineinschlagen. Die Feuerungen haben keinen Rost, führen daher auch keinen Sauerstoff, der eine Verbrennung der Kohle bewirken konnte, in den Ofen hinein. Geeignete Röhren leiten den gebildeten Theer und das Theerwasser in Sammelgefässe. Fig. 23 (auf folgender Seite) ist die Skizze eines in Westpreussen (in der Nähe von Flatow) gebräuchlichen Meilerofens*).

Chemische Aufsicht. Werthbestimmung der Holzkohlen s. S. 43 ff.

Bei der **Russschweelerei** (Thüringen, Schwarzwald) behufs Gewinnung von Kienruss (zu schwarzer Oelfarbe, Buchdruckerschwärze u. s. w.) verwendet man harzreiche Hölzer (Kienholz), deren Destillationsproducte in geeig-

---

*) Verfasser verdankt dieselbe der Güte des Herrn Director Krelle in Rübeland.

neten Canälen der „Russhütte“ unvollständig (nur der Wasserstoff verbrennt) verbrannt werden. Der Russ scheidet sich in quadratischen Kammern, welche, um der Zugluft

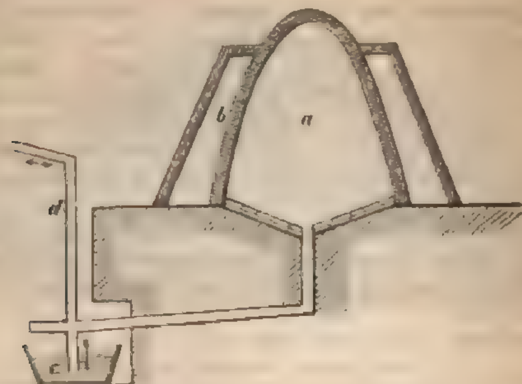


Fig. 23.

Raum zu schaffen, mit einem beweglichen, aus Wollzeug bestehenden Dach versehen sind, ab. — Ein besseres, für Buchdruckerschwärze geeigneteres Product erhält man durch unvollständige Verbrennung von Abfällen der Theerverarbeitung (s. diese).

b) Koksgewinnung aus Steinkohlen.

Erzeugnisse und Verwendung: Koks, Brennmaterial von höchstem Kohlenstoffgehalt (85—93 Proc. Kohlenstoff, 2—6 Proc. Asche, 5—10 Proc. hygroskopisches Wasser), von grösster Dichte und daher höchster Heizkraft. 1 Kg. Koks mit 5—9 Proc. Wasser, 2,5 Proc. Asche liefert 7,15 Kg. Dampf. Brennkraft = 0,84—0,96, Heizkraft = 2190° bis 2450° C.. 100 Gewichtstheile Koks sind gleichwerthig 80 Gewth. Holzkohle, 100 Vol. Koks = 250 Vol. Holzkohle. — Sie sind, weil sie grosse, harte, in der Hitze nicht erweichende Stücke bilden, daher im Schachtofen die Gebläseluft nicht ungenutzt durchlassen, besonders werthvoll für den metallurgischen Betrieb. Gegenüber den Steinkohlen besitzen Koks ausserdem den Vorzug der Reinheit von

Dieselben bestehen aus einem niedrigen Mauerwerk, welches eine Reihe horizontaler, parallel laufender Canäle enthält, die man durch verschliessbare Oeffnungen in der Decke mit Steinkohlen beschickt. Die Mündungen werden beiderseitig verschlossen und der erste Canal unter schwachem Luftzutritt in Betrieb gesetzt. Die Destillationsproducte gelangen durch geeignete Röhre an die Wandungen der zweiten Abtheilung, werden hier durch Luftströme, welche von den Ofenwandungen vorgewärmt sind, verbrannt, und reichen fast aus, die Füllung der zweiten Abtheilung zu verkoken, die aus dieser entweichenden Gase verkoken den Inhalt der dritten und so fort. — Die Entleerung der Canäle, welche rasch geschehen muss, wird durch einen Dampfschieber bewirkt, d. h. durch eine auf gezahnten Schienen gegen die einzelnen Canäle sich bewegende Locomotive, welche die Koks durch einen vor sich hergeführten Schild aus dem Ofen herauspresst. Das Product wird rasch mit der dazu eben ausreichenden Wassermenge gelöscht [zu viel Wasser beeinträchtigt natürlich die Heizkraft der Koks], und die Canäle darauf gleich neu beschickt.

Eine ringförmige Anordnung der letzteren wie beim Hoffmann'schen Ringofen würde die Ersparniss von Brennstoff erhöhen.

Eine solche erzielt der der Theorie nach vollkommenste, aber in der Praxis (in Deutschland) noch wenig eingebürgerte Ofen von Appolt. In diesem sind 12 verticale Canäle oder Schächte von länglich-viereckigem Querschnitt in einem Rechteck so aneinander gebaut, dass die flüchtigen Destillationsproducte eines Schachtes jedesmal den Inhalt seines Nachbars verkoken. Die Füllung der einzelnen Abtheilungen mit je 125 T. Steinkohle geschieht durch die oberen Mündungen. Eine Eisenbahn läuft über dieselben hin. Die Entleerung wird selbstthätig durch Oeffnung der die unterste Mündung verschliessenden Klappe bewirkt. Ein gleichfalls auf Schienen laufender Wagen nimmt die Koks auf. — Der Process dauert 24 Stunden, so dass alle 2 Stunden eine Abtheilung entleert und neubeschickt wird. — Die Ausbeute beträgt 67 Proc. gegenüber höchstens 61 Proc. in liegenden Oefen.

Staubkohlen werden in backofenähnlichen Oefen (überwölbten Heerden) verkokt.

In den in Frankreich in Betrieb befindlichen Oefen von Knab verdichtet man die Destillationsproducte, wodurch neben 70 Proc. Koks 4 Proc. Theer, 9 Proc. Ammoniakwasser und 10 Proc. Heizgas gewonnen werden soll. Die Koks müssen wegen der in diesem Falle zu beobachtenden, niedrigen Temperatur weniger gut (dicht) ausfallen.

Chemische Aufsicht. Werthbestimmung der Koks s. S. 43.

B. Gewinnung und Verarbeitung von Theer, Theerwasser und ähnlichen Stoffen.

Allgemeines.

Bei der trockenen Destillation behufs Gewinnung von vorzugsweise Theer und Theerwasser, d. h. der in diesen enthaltenen Stoffe, muss die Temperatur niedriger als bei der Gasbereitung sein, damit die zu gewinnenden festen und flüssigen Producte (Essigsäure, Paraffin u. s. w.) nicht in werthlosere gasförmige Kohlenwasserstoffe zersetzt werden. — Man destillirt mit wenig Ausnahmen in von der Luft vollständig abgeschlossenen Gefässen (Retorten).

Diese Industrien zerfallen in 3 aufeinander folgende Abtheilungen: 1) Darstellung des Theers durch trockene Destillation [nur bei der Verarbeitung der „natürlichen" Theerarten (Ozokerit, Petroleum u. A.) fällt diese fort]. 2) Zerlegung des Theers in seine verschiedenen Bestandtheile durch fractionirte Destillation. 3) Reinigung der letzteren in der Regel durch Wiederholung der Destillation und Beseitigung der verunreinigenden, sauren, namentlich phenolartigen Verbindungen aus den einzelnen Producten durch Alkali (Kalk, Soda), der basischen (ammoniakartigen) durch Schwefelsäure.

a) Gewinnung und Verarbeitung von Theer aus Holz.

Allgemeines.

Man fabricirt entweder nur Rohtheer, der unmittelbar in den Verbrauch geht, oder verarbeitet denselben, namentlich das ihn begleitende Theerwasser weiter auf die einzelnen Bestandtheile.

3) Fabrikation von Rohtheer aus Holz ohne weitere Verarbeitung desselben.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Holztheer, eine schwarze, zähflüssige Masse, welche wegen ihres Gehaltes an Phenol und Verwandten als Antisepticum zum Conserviren von Holzwerk, namentlich Schiffen, Tauen und zur Dachpappenfabrikation verwandt wird. Holztheer ist in

dieser Beziehung geschätzter als alle anderen Theerarten. 2) (mitunter) Terpentin- und Kienöl (S. 68); 3) Holzkohle (S. 66). Dieselbe geht meistens in den Hüttenbetrieb; 4) gasförmige Kohlenwasserstoffe, dieselben werden verfeuert. [Diese Producte werden auch bei der Gewinnung und Verarbeitung von Theer und Theerwasser (s. u.), ferner bei der Leuchtgasfabrikation aus Holz gewonnen.]

Rohstoff. Möglichst harzreiche Hölzer (in Russland Kienholz von Stämmen und Wurzeln absterbender Fichten).

Fabrikation. Uebersicht. Dieser Betrieb bildet wie die Darstellung von Holzkohle mit Nebengewinnung von Theer den Uebergang von der Koks- zur Theerindustrie. Er besteht in der trockenen Destillation des Holzes bei nicht sehr hoher Temperatur in Apparaten, die je nach der Intensität des Betriebes mehr oder weniger vollkommen luftdicht verschlossen sind (Meiler — Thermokessel).

Ausführung. Früher wurde in primärster Weise nach dem sogenannten russischen Verfahren unter dem Meiler, welcher eine nach dem Mittelpunkte zu geneigte Sohle besass, eine Grube angebracht, in die man Gefässe stellte, um den bei der Verkohlung sich bildenden Theer aufzunehmen. Innerhalb dreier Wochen wurden 18 Proc. Theer, 23 Proc. Kohle gewonnen. — Neuerdings destillirt man in stehenden oder liegenden, eisernen, von der Flamme in Canalen umzogenen Cylindern (schwedischen Thermokesseln) und unterstützt die Destillation durch Einleiten von Wasserdampf. Der Theer, anfangs terpentinöl- und essighaltig, fliesst oder destillirt ab, die Gase werden in die Feuerung geleitet.

4) Gewinnung und Verarbeitung von Theer und Theerwasser aus Holz.

Erzeugnisse u. Verwendung. Hauptprodukte: 1) Essigsäure CH_3COOH, xH_2O (auch aus alkoholischen Flüssigkeiten gewonnen) wird zur Fabrikation von Bleizucker und Bleiweiss, zur Reduction des Nitrobenzols u. A. verwandt. [In England auch zur Herstellung von Tafel-Essig, weil die Fabrikation des letzteren aus alkoholischen Flüssigkeiten daselbst durch die Steuergesetze sehr vertheuert wird]. 2) Acetate von Blei, Natrium, Eisen, Aluminium, besonders von Calcium werden als Beizen (s. d.) in der Zeugfärberei und -druckerei verwandt. 3) Holzgeist, Methylalkohol CH_3OH, eine dem gewöhnlichen Alkohol ähnliche Flüssigkeit, häufig mit Methylacetat, Aceton, Allylalkohol u. A.

verunreinigt, vorwiegend zur Darstellung von Jod- und Brommethyl und Methylanilin für die Anilinfarbenfabrikation, seltener zur Darstellung von Methyläther (Eiserzeugung), zu Polituren, Firnissen und zum Brennen benutzt. (Er liefert ein Siebentel weniger Wärme, als Aethylalkohol.) 4) Holzkohle (S. 30), bester Heizstoff von hohem pyrometrischem Wärmeeffect. Sie ist häufig, wenn man nicht die zur Vollendung des Processes erforderliche Zeit verwendet, weniger schwer und weniger hart als Meilerkohle und ist daher im Allgemeinen weniger geschätzt.

Nebenproducte. 1) Theer; wird wie der Rohtheer (S. 72) zum Conserviren verwandt, ebenso die etwa aus ihm gewonnenen, unter 240° C. siedenden, leichten Oele. Die schweren Phenole und Verwandte enthaltenden werden wie jene benutzt. 2) Aceton $CH_3CO.CH_3$, eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, dient als Fleckwasser (gutes Lösungsmittel für Lacke). 3) Das Gas als fast ausreichender Heizstoff zur Destillation des Holzes. [Die Producte werden zum Theil auch bei der trockenen Destillation von Holz zur Gewinnung von Leuchtgas erhalten.]

Rohstoff. Am geeignetsten Laubhölzer (s. S. 26), womöglich auf trockenem Boden gewachsen.

Fabrikation. Uebersicht. Das Holz wird bei etwa 400° C. der trockenen Destillation unterworfen und dadurch in folgender Weise (nach Wagner) zerlegt (s. nebenstehende Tabelle). Das flüssige Destillat wird durch Absitzenlassen in Theer und Theerwasser, das letztere darauf durch fractionirte Destillation in Rohholzgeist und Rohessig zerlegt. Der Rohessig vom Buchenholz enthält 8—9 Proc., der von Nadelholz 5—5½ Proc. Essigsäure. Den Rohholzgeist destillirt man wiederholt über Kalk (zur Bindung von etwa noch beigemengter Essigsäure, zur Zersetzung des während des Processes entstandenen Methylacetats und etwa gelöster Oele), und zerlegt ihn gleichzeitig in leichter flüchtiges Aceton und reinen, farblosen und concentrirten Methylalkohol von 85—88 Proc. Tr. Bei der letzten Fractionirung setzt man keinen Kalk, sondern etwas Salzsäure zu, um dem Alkohol beigemengtes Methylamin oder Ammoniak zu binden.

Häufig trübt sich (blaut sich) der Methylalkohol beim Versetzen mit Wasser in Folge der Ausscheidung von (wahrscheinlich) Kohlenwasserstoffen, die ihn hartnäckig begleiten. Dieselben sollen aus der Rinde des Holzes herrühren, geschältes Holz liefert sie nicht. Die Entfernung derselben ist häufig nicht durch Rectification über Alkali oder Kalk, sondern nur durch wiederholte Filtra-

Producte der trockenen Destillation des Holzes

Holz	α. Gas		Acetylen	C_2H_2
			Aethylen	C_2H_4
			Propylen	C_3H_6
			Butylen	C_4H_8
			(Benzol	C_6H_6)
			(Toluol	C_7H_8)
			Xylol	C_8H_{10}
			Naphtalin	$C_{10}H_8$
			Kohlenoxyd	CO
			Kohlensäureanhydrid	CO_2
			Methan	CH_4
			Wasserstoff	H_2
	β. Theer		Naphtalin	$C_{10}H_{18}$
			Reten	$C_{18}H_{18}$
			Paraffin	$C_{20}H_{42}$ bis $C_{22}H_{46}$
		Phenole	Phenol	C_6H_5OH
			Kresol	$C_6H_4 . \genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH_3}$
			(Phlorol	$C_6H_3 . \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{OH}$)
		Guajakole	Oxyphenol	$C_6H_4(OH)_2$
			Kreosote	$C_6H_4 . \genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{OH}$, $C_8H_{10}O_2$, $C_9H_{12}O_2$ — Monomethyläther des Oxyphenols, Brenzkatechins und der homologer Säuren
			Brandharze	
	γ. Theerwasser (Holzessig)		Essigsäure	$CH_3 . COOH$
			Propionsäure	$C_2H_5 . COOH$
			Buttersäure	$C_3H_7 . COOH$
			Valeriansäure	$C_4H_9 . COOH$
			Capronsäure	$C_5H_{11} . COOH$
			Aceton	$CH_3CO . CH_3$
			Methylacetat	$CH_3 . COOCH_3$
			Methylalkohol	$CH_3 . OH$
			Allylalkohol	$C_3H_5 . OH$
			Methylamin	$CH_3 . NH_2$
			Hydrocoerulignon	$C_{16}H_{18}O_6$
			Phenole, Guajakole und Brandharze	
	δ. Holzkohle		Kohlenstoff	(85 Proc.)
			Hygroskopisches Wasser	(12 „)
			Asche	(3 „)

tion des wieder verdünnten Alkohols über Holzkohle möglich. Bequemer gelingt die Beseitigung bei der späteren Darstellung des Jodmethyls, zu dem ja fast aller Methylalkohol verwandt wird. — Der Rohessig wird mit Kalk gesättigt und so zur Trockne gedampft. Das Kalksalz enthält 85 Proc. Calciumacetat, den Rest bilden phenolartige Körper, zu deren Zerstörung man es bei 230—250° C. röstet. Das Acetat erleidet dabei keine Veränderung. In dieser Gestalt oder noch einmal umkrystallisirt geht dann das Product in den Handel, oder wird in ein anderes Salz (z. B. durch Glätte in Blei-, durch Soda in Natriumacetat) übergeführt, oder durch Destillation mit Salzsäure (1,16 sp. G.) zersetzt. Man verwendet keine Schwefelsäure, um die Bildung von Schwefligsäureanhydrid zu vermeiden. — Neuerdings hat man auch (angeblich öconomischer) an Stelle des Calciumsalzes das Bariumsalz mit Bariumsulfid (aus Schwerspath durch Kohle reducirt) dargestellt: $2\,CH_3 . COOH + BaS = (CH_3 . COO)_2 Ba + H_2S$. Man gewinnt so als Nebenproduct einerseits Schwefelwasserstoff, andrerseits, da man nachher das Bariumsalz durch Schwefelsäure statt Salzsäure zersetzt, Bariumsulfat („Blancfix"): $(CH_3 . COO)_2 Ba + SO_2 (OH)_2 = 2\,CH_3 . COOH + SO_2 . O_2 Ba$.

Der ursprünglich gewonnene Theer wird zusammen mit dem bei der ersten Fractionirung des Theerwassers etwa zurückgebliebenen (derselbe enthält noch 10—15 Proc. Essigsäure) durch Destillation zerlegt in eine etwa 10 Proc. $CH_3 . COOH$ enthaltende Essigsäure und zurückbleibenden Theer. Diesen verkauft oder verbrennt oder spaltet man häufig durch nochmalige Destillation in unter 240° C. siedende, leichte, als Theer verkaufte und bis 290° C. siedende, auf Carbolsäure und Hydrocoerulignon (das Rohmaterial zu dem Farbstoff Coerulignon) zu verarbeitende schwere Oele. Ausbeute: aus Buchenholz 4 Proc., aus Nadelholz 2¼ Proc. Essigsäure, ½ Proc. Methylalkohol von 85—88° Tr., 21—28 Proc. Kohle, 7—10 Proc. Theer.*) (S. nebenstehende Tabelle.)

Ausführung. Die Destillation des Holzes geschieht entweder in schmiedeeisernen, in einen Ofen eingemauerten Retorten (wie bei der Leuchtgasgewinnung) oder in beweglichen Cylindern. Diese liegen (deutsche Methode) oder stehen (französische Methode) in den Oefen. Sie werden mit Holz beschickt jedesmal eingesetzt und nach Beendigung des Processes herausgezogen, um sie gleich durch neubeschickte zu ersetzen. Dies Verfahren ist das oeconomischere, weil beim Laden und Entleeren der Oefen das in d[illegible]

*) In ähnlicher Weise wird (selten) neuerdings in Irland Torf verarbeitet. Ausbeute: 0,4 Proc. Essigsäure, 0,15 Proc. Methylalkohol.

Uebersicht der Gewinnung und Verarbeitung des Holztheers.

Holz
destillirt

Destillat — Rückstand

Rohessig und Theer
durch Absitzenlassen getrennt

Rohessig — Theer

Rohessig destillirt

Destillat — Rückstand

I. Rohholzgeist
wiederholt über Kalkmilch destillirt

I. — II. Holzgeist — III. (selten)

II. Holzgeist: Durch Destillation mit wenig Salzsäure von ammoniakartigen Verbindungen befreit

II. Rohessig.
in Kalkmilch aufgenommen
Rohcalciumacetat
(mit phenolartigen Verbindungen)
eingedampft
zur Zerstörung der phenolartigen Bestandtheile geröstet
Calciumacetat
entweder in den Handel — oder in ein anderes Salz übergeführt — oder mit Salzsäure destillirt

Rückstand
Theer

Theer (aus Rohessig-Rückstand und Theer)
durch Absitzenlassen entwässert
Theer
destillirt

I. — II. Theer

II. Theer: entweder verbrannt oder durch Destillation zerlegt in
bis 240° C. übergehende — von 240—300° C. siedende

(Aceton) | Methylalkohol | (Methyläther) | Calciumacetat | Acetate | Essigsäure | Rohessig | leichte Oele | schwere Oele | Holzkohle

lichen Weise durch Kühlung in Rohren. Eine Destilla-
rt 8—12 Stunden. Die Trennung des Theers von dem
ungefärbten Rohessig bewirkt man durch einen Apparat
Princip der Florentiner Flasche. Die weiteren Destil-
werden durch indirecten Dampf ausgeführt. Man lässt
erdings den Holzgeist Colonnen (s. Spiritusgewinnung)
um die Essigsäure möglichst zurückzuhalten, und braucht
Beendigung der Alkoholdestillation nicht mehr wie früher
Weise daran zu erkennen, dass das Destillat nicht mehr
n allerneuester Zeit versucht man durch Anwendung eines
enapparates mit Dampfregulator (s. Alkoholgewinnung)
illation des Holzgeistes zu ersparen. Wenn kein Alkohol
mt, destillirt man die Essigsäure gleich in Kalkmilch. —
wird, wenn er verbrannt werden soll, durch Einspritzen
nerung geführt. Alle Appa ate, (ausser den Ret rten),
öhren und Pumpen, die mit Essig in Berührung kommen,
demselben zu widerstehen, aus Kupfer gefertigt.

ussland, wo durch die ungünstigen Verkehrsverhält-
Verzicht auf chemische Hülfsstoffe (z. B. Säure) geboten
igt man neuerdings erfolgreich die empyreumatischen Be-
e des Rohessigs dadurch, dass man denselben in einem
n herabregnen lässt und ihm dabei auf 40° C erwärmte
Luft entgegenführt. Die empyreumatischen Stoffe werden
dabei erhebt sich die Temperatur auf 50° C. Durch Fil-
ber entkalkte Knochenkohle werden die letzten Spuren
Bestandtheile so vollständig beseitigt, dass man das Prä-
Tafelessig verwenden kann.

mische Aufsicht. Die Bestimmung des Gehaltes
gsäure beziehungsweise des Essigs kann nicht ein-
ch Ermittelung des spec. Gew. vorgenommen wer-
dasselbe der Concentration nicht proportional ist.
führt acidimetrisch, titrirt mit Natronlauge. — Die

von der geringsten Menge Empyreuma sofort entfärbt werden. – Zur Bestimmung des Gehaltes des *Methylalkohols* destillirt man (G. Krell) ein bestimmtes Volum desselben mit Jodphosphor, bezghw. Jodwasserstoffsäure und fängt das übergehende Jodmethyl ($3\,CH_3 . OH + PJ_3 = 3\,CH_3J + P(OH)_3$ in einem graduirten Cylinder auf. Es wird darin vor dem Ablesen zur Beseitigung von mitübergegangenem Aceton mit Wasser versetzt. [Dabei bestimmt man den als Methylacetat vorhandenen Methylalkohol, welcher übrigens bei der Methylirung des Anilins auch wirksam ist, mit].

b) Gewinnung und Verarbeitung von Theer aus Braunkohlen und diesen verwandten Rohstoffen*).

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: Kohlenwasserstoffe in fester (Paraffin) oder flüssiger Form (Solaröl, Petroleum u. s. w.), welche hauptsächlich als Leuchtstoffe verwandt werden: 1) Paraffin**) (werthvollstes Erzeugniss), eine wachsähnliche, weisse, durchscheinende Masse, welche ein Gemisch von dem Sumpfgas homologen Kohlenwasserstoffen von hohem Kohlenstoffgehalt, Sdp. über 300° C., darstellt. Es wird wegen seines Reichthums an Kohlenstoff und Wasserstoff als Leuchtmaterial und zwar wegen seiner Härte, Schmp. 30—60° C., weissen Farbe und Transparenz zur Herstellung von Kerzen ausgedehnt verwandt. Die durch einen Gehalt an Oel (s. u.) niedriger schmelzenden Sorten (II., III. Product u. s. w.) benutzt man, mit Stearin und mit Wachs gemischt, zur Fabrikation von Wachsstock, Wachskerzen, Wachspapier und zum Imprägniren der schwedischen Zündhölzchen [1872 verbrauchte allein eine Fabrik dazu über 8 T.]; die niedrigst schmelzenden zum Conserviren von Fleisch, zum Dichtmachen der Fässer und die nicht mehr erstarrenden zum Schmieren von Maschinen und Wagen. Neuerdings wird Paraffin in der Parfumerie als Enfleurage, d. h. zur Aufnahme von Wohlgerüchen aus

*) Der Verfasser ist den Herren Directoren Ramdohr und Dr. Albrecht für ihre gefälligen Privatmittheilungen besonders verpflichtet.

**) Der Name ist aus „parvum affinis" zusammengezogen.

5) Gewinnung und Verarbeitung von Theer aus Schweelkohle.[1])

(In Thüringen und Provinz Sachsen betrieben.)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte. 1) Paraffin von verschiedenen Schmelzpunkten (I., II., III. Product s. Allgem. Th. d. Abschn.). 2) Solaröl, eine wasserhelle Flüssigkeit mit gelblichem Anfluge, ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, aber von niedrigerem Kohlenstoffgehalt als die das Paraffin bildenden, spec. Gew. 0,825 — 0,835, Sdp. 200 — 300° C. Es ist ein vorzügliches Lampenöl, kann jedoch die Concurrenz mit dem ihm sehr ähnlichen, jetzt aber weit billigeren Petroleum nicht mehr bestehen.

Nebenproducte. 1) specifisch leichtere und niedriger als Solaröl siedende Kohlenwasserstoffe: a) Photogen, spec. Gew. 0,79 —0,81. b) Benzin (spec. Gew. 0,77 — 0,79), vorwiegend zur Reinigung des Paraffins in der Industrie selbst, ausserdem zu Fleckwasser (Entfetten) benutzt. 2) Carbolsäure, s. Allgem. Th. d. Abschn. 3) Asphalt, s. Allgem. Th. d. Abschn. 4) Gasol zum Imprägniren von Holz und zur Fabrikation von Leuchtgas. 5) Koks von der Destillation der Kohlen. Sie sind, weil sie bei sehr gehemmtem Luftzutritt langsam fortglimmen, ein in den Haushaltungen geschätztes Brennmaterial (Grude). Die kleinen bei der Destillation des Theers gewonnenen Mengen (Blasenkoks) ähneln den Gaskoks; sie werden meistens zur Gewinnung von Kohlensäure in der Fabrik selbst verwandt. 6) Brennbare Gase, werden häufig verfeuert. 7) Verdünnte Schwefelsäure (aus concentrirter bei der Fabrikation gewonnen), geht in die Düngerfabrikation. — Ebenso die abgebrauchte Thierkohle.

Diese Producte werden zum Theil auch aus Ozokerit, Petroleum und ähnlichen Stoffen gewonnen.

Rohstoff. Schweelkohle, eine Art Braunkohle ist in (seltener) reiner Form und frisch gefördert hellgelb, lufttrocken dann fast weiss, in gewöhnlicher Gestalt der Braunkohle ähnlich dunkel gefärbt. Sie fühlt sich in feuchtem Zustande fett, in trockenem mager an und schmilzt bei 150 — 200° C. unter Aufblähen zu einer schwarzen Masse zusammen. Sie besitzt beinahe doppelt soviel Wasserstoff (11 Proc.) wie die gewöhnliche Braunkohle. Je heller, specifisch leichter, leichter schmelzbar und leichter entzündlich sie ist, um so mehr werthvolle Bestandtheile sind in ihr

---

[1]) Die Industrie ist durch die Concurrenz des Petroleums stark gedrückt. — Ausführlich beschrieben in M. Albrecht, Paraffin und Mineralöle (Stuttgart).

enthalten. Die Schweelkohle durchsetzt namentlich unter Kies und sandigem Lehm das sächsisch-thüringische Braunkohlenbecken in einer Mächtigkeit von 1—8,4 M. Dieses Lager reicht noch etwa 50 Jahre.

Statistik. Gegenwärtig werden in Sachsen und Thüringen mit mehr als 5000 Menschenhanden in 67 Fabriken 275000 T. Schweelkohle zu 5000 T. Paraffin, der doppelten Menge Solaröl, dem gleichen Gewicht von Nebenproducten verarbeitet. 400 T. Schwefelsäure und 750 T. Soda werden zur Reinigung verbraucht.

Fabrikation. Uebersicht. Die Schweelkohle wird, um der Zersetzung von Paraffin vorzubeugen, bei möglichst niedriger Temperatur destillirt. Der gewonnene Theer wird wie der Holztheer entwässert, darauf durch fractionirte Destillation zerlegt in bis 300° C. übergehendes Rohöl (Solaröl, Photogen, phenol- und harzartige Verbindungen; 35—40 Proc.), und über 300° C. destillirendes Rohparaffin (Paraffin, Solaröl, Harz; 50—55 Proc.). Sowohl das Rohöl wie das Rohparaffin werden darauf zuerst durch Behandlung mit Soda von den phenolartigen, dann durch Behandlung mit Schwefelsäure von 66° B. von den harzartigen Stoffen (Brandharz) befreit. Das Oel zerlegt man darauf durch fractionirte Destillation unter Zusatz von $^1/_4$—$^1/_2$ Proc. Alkali in zuerst übergehendes Photogen und Benzin, darauf kommendes Solaröl (grösste Menge) und zuletzt übergehendes paraffinhaltiges Solaröl. — Die Destillationen der paraffinhaltigen Producte sucht man möglichst einzuschränken, angeblich weil das Paraffin dabei theilweise zersetzt werden soll. [Dies kann, da das Paraffin ohne Zersetzung destillirbar ist, wohl nur daher rühren, dass die dasselbe verunreinigenden, sehr hochsiedenden Verbindungen bei der Destillation erhebliche Mengen von Paraffin in dem Destillationsgefässe zurückhalten, in Folge dessen eine Ueberhitzung und Zersetzung desselben veranlassen und so die Ausbeute verringern.] Man reinigt das vor dem Rohöl bei der ersten Theerdestillation übergegangene Rohparaffin von den anhaftenden und aufgesogenen Oelen durch Krystallisation und öftere Pressung, dann durch Behandlung mit jenen leichten Oelen (Benzin), zuletzt von den färbenden Bestandtheilen durch Filtration unter Anwendung von Knochenkohle oder ähnlich wirkenden Substanzen. Das bei der Reinigung gewonnene Natriumphenolat wird in der Regel durch Kohlensäureanhydrid, welches man durch Verbrennung von Blasenkoks erzeugt, in sich abscheidendes Phenol

und Natriumcarbonat, das dadurch zur Wiederbenutzung (s. o.) regenerirt wird, zerlegt. Das von Schwefelsäure gelöste Brandharz scheidet man durch Verdünnen der Lösung mit Wasser ab und spaltet es häufig zusammen mit dem aus dem Natriumcarbonat gewonnenen phenolartigen Körper (Kreosot) durch Destillation in flüchtiges Gasöl und zurückbleibenden Asphalt. —

Der Betrieb ist dadurch complicirt, dass die bei dem wiederholten Reinigungsverfahren fallenden Producte in geeigneter Weise zusammengefasst und für sich oder mit passenden Producten des Hauptbetriebs gemeinsam verarbeitet werden müssen. Ausbeute: 8—10 Proc. Theer, der aus etwa 55 Proc. Leuchtstoffen besteht: 16 Proc. Paraffin, 32 Proc. Solaröl; 12 Proc. sog. schwere Mineralöle, Schmieröl und Gas: letzteres beträgt 3—4 Proc. Er enthält ferner 8 Proc. Carbolsäure und Brandharz. (Siehe die eingelegte Tabelle.)

Mitunter werden Darstellung des Rohtheers und Zerlegung (Raffinirung) desselben in verschiedenen Anstalten betrieben. Häufig ist mit dieser Industrie auch die von Kerzen verbunden.

Ausführung. Die Darstellung des Theers geschieht entweder (selten noch) in liegenden, ähnlich den bei der Leuchtgasbereitung angewendeten Retorten, oder (weil billiger, jetzt fast allgemein) in stehenden Cylindern (Fig. 6, S. 10) aus Eisen, neuerdings aus Chamottemasse angefertigt, welche von der Flamme in Canälen umzogen werden. In der Axe eines solchen Cylinders erhebt sich eine Eisenstange, welche einen zweiten kleineren, von dem äusseren etwa 50 Mm. abstehenden Cylinder trägt. Dieser besteht nicht aus einem Stücke, sondern aus einem System von gleich grossen, dicht über einander befindlichen Ringen, deren jeder sich glockenförmig nach oben verengt. Auf diesen Ringen, also zwischen dem äusseren und inneren Cylinder, rutscht die Kohle während der Destillation hinab. Der sich entwickelnde Theerdampf entweicht durch die Abstände der einzelnen Ringe in den innersten Raum, bevor er eine zu hohe Temperatur angenommen hat, und wird von hier aus durch geeignete Röhren weiter fortgeführt. Den untersten Theil des äusseren Cylinders, der conisch zuläuft, bildet ein durch einen Schieber von jenem für gewöhnlich abgeschlossener Kasten. Sobald der Schieber geöffnet wird, rutschen die Koks in denKasten. Auch den unteren Boden dieses letzteren bildet ein Schieber, durch dessen Oeffnung (nachdem der obere geschlossen ist) die in ihn eben gelangten Koks den Apparat verlassen. Die Einfüllöffnung besitzt keinen Deckel, sie wird stets mit einem hinreichend hohen Haufen von Schwelkohle bedeckt und damit verschlossen gehalten. In dem Maasse, als man Koks unten fortnimmt, etwa jede Stunde, rutscht frisches Material von oben nach. Der Betrieb ist in Folge dessen ein

Sch

d
ihare u

gen Sol
destill

gen

tillirt

Rö
Purm

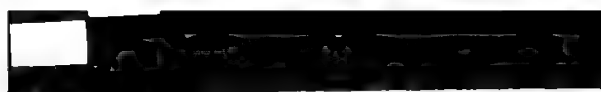
rystalli
und

tieeprü

Grav

heuer, er regulirt sich fast selbst, die Luft kann nicht
aden der liegenden Retorten, in den Apparat eindringen
eilige Oxydationen bewirken. Diese besitzen freilich
, dass der Theerdampf, da er in ihnen nicht wie in
en Cylindern leicht herabsinken kann, der hohen Tem
it länger als nöthig ausgesetzt ist und in Folge dessen
eht zersetzt wird. Magere, theerarme Kohlen eignen
ylinder, fette, theerreiche besser für Retorten. — Der
pf wird, um ihn möglichst rasch der ihm schädlichen
peratur zu entziehen, mittelst Saugpumpen (Exhaustoren,
stabrikation) aus den Retorten fortgesogen. Seine Ver-
ist besonders schwierig, weil er von einer der seinigen
enge permanenter Gase, die sich bei der Destillation
umhüllt ist, wodurch der unmittelbaren Berührung mit
den Rohrwandungen ein Hinderniss bereitet wird. Man
alb die Theerdämpfe, nachdem die Hauptverdichtung
hnliche Kühleinrichtungen vollzogen ist, durch lange,
rikgebäuden hinlaufende Röhrenleitungen. Sehr häufig
nan, um den Gang dieser Dämpfe nicht zu sehr zu be-
und ihnen Zeit zu lassen, sich zu verdichten, ganz auf
ige Verwendung als Brennmaterial. Der Zug im Ofen
t natürlich den Lauf der Gase durch die Röhrleitung.
er Verfeuerung müssen die Gase, um dem Zurück-
r Flammen in die Leitung und in die Retorten vorzu-
r ihrem Eintritt in den Ofen Glasscherben passiren,
das Drahtnetz in der Davy'schen Sicherheitslampe.
Mitunter (vereinzelt) destillirt man auch mit [illegible]
dampf. Der Process wird, weil die Wärme [illegible]
ird, zu einem gleichmässigeren, die Dämpfe werden
geschafft und durch die eigene Verdichtung des Wasser-
eher verdichtet. Man erhält so die Ausbeute um [illegible] bis
Die Entwässerung des Theers, einer bei 25—40° C.
n, kaffeebraunen Masse von 0,84—0,86 spec. Gewicht,
terstützung von Wärme durch eine Vorrichtung nach dem
Florentiner Flasche, die Destillation mittelst directer
grossen, eisernen Kesseln vollzogen. Man setzt dem Theer
llation etwas Kalk zu, um etwa vorhandenen Schwefel zu
harzartige Stoffe zu zersetzen. Stets bilden sich auch
se, welche viel Theerdampf fortführen. Sie werden
wie bei der Destillation der Kohle in langen Kühl-
t verdichtet, auch wohl als Leuchtgas in der Fabrik
Destillationen führt man, um einer Ueberhitzung
ganz bis zu Ende, sondern verarbeitet den [illegible]
gelegentlich für sich auf eine geringere Sorte
. Die niedrig schmelzenden Paraffine werden so
bei Winterkälte mit geringeren Kosten verarbeitet

[illegible] ohne E[illegible] auch die Destillation
[illegible] [illegible], indem man [illegible]
[illegible] [illegible] den Hahn [illegible]
[illegible] mit Theer speiste.



ununterbrochener, er regulirt sich fast selbst, die Luft kann nicht wie beim Laden der liegenden Retorten, in den Apparat eindringen und nachtheilige Oxydationen bewirken. Diese besitzen freilich den Vorzug, dass der Theerdampf, da er in ihnen nicht wie in den stehenden Cylindern leicht herabsinken kann, der hohen Temperatur nicht länger als nöthig ausgesetzt ist und in Folge dessen nicht so leicht zersetzt wird. Magere, theerarme Kohlen eignen sich für Cylinder, fette, theerreiche besser für Retorten. — Der Theerdampf wird, um ihn möglichst rasch der ihm schädlichen hohen Temperatur zu entziehen, mittelst Saugpumpen (Exhaustoren, s. Leuchtgasfabrikation) aus den Retorten fortgesogen. Seine Verdichtung ist besonders schwierig, weil er von einer der seinigen gleichen Menge permanenter Gase, die sich bei der Destillation mitbilden, umhüllt ist, wodurch der unmittelbaren Berührung mit den kühlenden Rohrwandungen ein Hinderniss bereitet wird. Man führt deshalb die Theerdämpfe, nachdem die Hauptverdichtung durch gewöhnliche Kühleinrichtungen vollzogen ist, durch lange, an den Fabrikgebäuden hinlaufende Röhrenleitungen. Sehr häufig verzichtet man, um den Gang dieser Dämpfe nicht zu sehr zu beschleunigen und ihnen Zeit zu lassen, sich zu verdichten, ganz auf ihre nachherige Verwendung als Brennmaterial. [Der Zug im Ofen beschleunigt natürlich den Lauf der Gase durch die Rohrleitung.] Im Falle der Verfeuerung müssen die Gase, um dem Zurückschlagen der Flammen in die Leitung und in die Retorten vorzubeugen, vor ihrem Eintritt in den Ofen Glasscherben passiren, welche wie das Drahtnetz in der Davy'schen Sicherheitslampe wirken. — Mitunter (vereinzelt) destillirt man auch mit überhitztem Wasserdampf. Der Process wird, weil die Wärme gleichmässig vertheilt wird, zu einem gleichmässigeren, die Dämpfe werden rascher fortgeschafft und durch die eigene Verdichtung des Wasserdampfes rascher verdichtet. Man erhöht so die Ausbeute um 1 bis 5 Proc. — Die Entwässerung des Theers, einer bei 25—40° C. schmelzenden, kaffeebraunen Masse von 0,84—0,86 spec. Gewicht, wird mit Unterstützung von Wärme durch eine Vorrichtung nach dem Princip der Florentiner Flasche, die Destillation mittelst directer Feuerung in grossen, eisernen Kesseln vollzogen. Man setzt dem Theer bei der Destillation etwas Kalk zu, um etwa vorhandenen Schwefel zu binden und harzartige Stoffe zu zersetzen. Stets bilden sich auch hier noch Gase, welche viel Theerdampf fortführen. Sie werden in gleicher Weise wie bei der Destillation der Kohle in langen Kühlröhren möglichst verdichtet, auch wohl als Leuchtgas in der Fabrik verwandt. — Alle Destillationen führt man, um einer Ueberhitzung vorzubeugen, nie ganz bis zu Ende, sondern verarbeitet die verschiedenen Rückstände gelegentlich für sich auf eine geringere Sorte (Naturelparaffin). Die niedrig schmelzenden Paraffine werden angesammelt, um bei Winterkälte mit geringeren Kosten verarbeitet zu werden.

Man hat, bislang ohne Erfolg, versucht, auch die Destillation in den Blasen zu einer continuirlichen zu machen, indem man die letzteren fortwährend (automatisch) durch einen den Hahn regulirenden, im Reservoir befindlichen Schwimmer mit Theer speiste.

Die Blasen dürfen dann sehr klein sein, die Dampfe können in Folge dessen rascher austreten. Das Niveau sinkt niemals, die Temperatur ist deshalb eine gleichmassigere und keine durch Oxydation schadende Luft kann eintreten. Andererseits wird aber viel Paraffin durch die hoher siedenden, verunreinigenden Stoffe in der Blase zuruckgehalten und geht, wenn man nicht ein besonderes Verfahren zur Reinigung der Rückstande anwendet, der Fabrikation dadurch verloren. – Ein neuer Vorschlag zielt dahin, die Blasen nicht nur continuirlich zu speisen, sondern in ihnen gleich die Reinigung mit den sog. Chemikalien vorzunehmen. Diese liegen auf einem Siebdoppelboden in der Blase und werden von Zeit zu Zeit in ein auf einem Wagen ruhendes Gefass durch Luftverdünnung fortgesogen. Die Dampfe passiren eine Reihe hoher, mit schlechten Wärmeleitern umgebener Cylinder, um sich in diesen ihrer naturlichen Reihenfolge nach zu verdichten.

Die Beseitigung des Brandharzes durch Schwefelsaure geschieht in bleiernen oder mit Blei ausgelegten Bottichen, in denen mittelst eingepresster Luft die Materialien innig mit einander berührt werden. Die Saure nimmt das Harz auf, an ihrer Oberflache sammelt sich das Paraffin oder Solarol. In gleicher Weise bewirkt man die Trennung der phenolartigen Körper (Kreosot) durch Sodalosung. Nach jedesmaliger Behandlung mit Saure oder Soda werden die betreffenden Stoffe mit Wasser gewaschen. — Die Trennung der leichten Oele (Benzin) vom Solarol durch Destillation mit Wasserdampfen geschieht in dem sog. Abblaseständer, einem hochgelegenen Behalter, in dem das Oel von Wasserdampf durchpeitscht wird. — Die Krystallisation des Paraffins nimmt man in grossen, viereckigen Kasten an einem kühlen Orte (haufig im Keller) vor und beseitigt nachher die Mutterlauge (das Oel) durch Filterpressen, Centrifugen, zuletzt hydraulische Pressen, haufig mit Unterstutzung von Wärme (durch Wasserdampf). Eine vollstandige Entfernung des Oeles gelingt nur durch wiederholtes Zusammenschmelzen des Paraffins mit 10 – 15 Proc. Benzin und Abpressen des letzteren aus der erstarrten Masse.

Alle diese Operationen sind hochst feuergefahrlich. Heiz- und Destillationsraume sind daher vorschriftsmässig durch Brandmauern getrennt und überall Massregeln zum raschen Loschen eines etwaigen Brandes vorgesehen.

Chemische Aufsicht. a) **Rohstoff.** Die *Kohlen* werden auf ihren Gehalt an Paraffin, Solaröl u. s. w. durch Ausführung der trockenen Destillation im Kleinen (Probedestillation) geprüft. b) **Betrieb.** Die zur Entfernung der phenolartigen Körper aus dem Solaröl erforderliche Menge Alkali ermittelt man rasch und bequem in einem graduirten Messcylinder, an dem sich direct aus dem gebildeten Natriumcarbolat, welches als scharf abgegrenzte Schicht zu erkennen ist, die Menge in Procenten ablesen lässt. c) **Product.** Der Werth des Paraffins und

Solaröls wird durch Bestimmung des spec. Gewichts, des Schmelz- bezhgw. Siedepunktes ermittelt.

Zur Messung der die Reibung verhindernden Kraft des Schmieroles (uberhaupt eines jeden Schmiermittels) dient ein Apparat, der künstlich (durch Anpressen eines Metallstückes unter bestimmtem Drucke gegen eine sich rasch drehende Welle) Reibung erzeugt. Die Grosse derselben wird durch die dabei veranlasste Warmeentwickelung an einem Thermometer abgelesen. — Man bringt eine bestimmte Menge des zu prufenden Schmiermittels zwischen Lager und Welle und setzt die letztere so lange in Bewegung, bis das Thermometer eine bestimmte Temperatur angiebt. Die Anzahl der (an einem Zahlerwerk ablesbaren) bis dahin gemachten Umdrehungen der Welle ist der Gute des Schmiermittels proportional.

b) Gewinnung und Verarbeitung von Theer aus Boghead, Cannel- und verwandten Kohlen.

Erzeugnisse und Verwendung. Paraffin. Leuchtöle u. s. w. s. Allgem. Th. d. Abschn.

Rohstoff. Schottische Bogheadkohle, Cannelkohle, Abraum von Steinkohlenfeldern (coalshale), bituminöse Schiefer (z. B. im Mansfeldschen), Torf. Im Allgemeinen haben sich die letztgenannten drei Rohstoffe zu wenig ergiebig gezeigt.

Die Bogheadkohle, braun bis schwarz, von 1,15—1,26 spec. Gew., enthalt 11 Proc. Wasserstoff und giebt 30—35 Proc. Theer, welcher 5—6 Proc. weisses aber weiches Paraffin (Schmp. 45—46° C.), dagegen mehr Oel als Schweelkohle liefert. In Schottland wurden 1872 5800 Tonnen Paraffin, in Russland (Gouvernement Rasan) gleichfalls erhebliche Mengen verarbeitet.

Fabrikation. Dieselbe gleicht ganz der Verarbeitung von Schweelkohle. Nur pflegen hier allgemein die Darstellung von Rohparaffin und die Raffinirung desselben (Behandlung der geschmolzenen Schuppen von Rohparaffin mit concentrirter Schwefelsäure, Waschung und Klärung mit Thierkohle) getrennt zu sein. Die Raffinerien sind mit den Kerzenfabriken verbunden.

Ausbeute aus 100 Theilen Rohstoff (Wagner):

	Theer	Spec. Gew.	Rohes Paraffin
Blatterschiefer I (Siebengebirge) .	20	0,880	0,75 Proc.
„ (Hessen) . . .	25	0,880	1,0 „
Braunkohlen (Böhmen)	11	0,860	—
„ (Westerwald) . . .	5,5	0,910	—
„ „ . . .	9,5	0,910	—

	Theer	Spec. Gew.	Rohes Paraffin
Braunkohlen (Nassau)	4	0,910	—
" "	3	0,910	—
" (Frankfurt) . . .	9	0,890	—
Lignit (Schlesien)	8	0,890	0,25 Proc.
Liasschiefer (Vendée)	14	0,870	1,0 "
" (Westfalen)	5	0,920	0,05 "
Posidonienschiefer (Württemberg)	9,63	0,975	0,124 "
Torf (Neumark)	5	0,910	0,33 "
" (Hannover)	9	0,920	0,33 "
" (Erzgebirge)	5,7	0,902	0,35 "
" "	5,3	0,905	0,40 "
" (Russland)	5,86	—	
" "	7,00	—	—
Boghead-Kohle (Schottland) . .	38	0,860	1,0—1,4 Proc.
Cannel-Kohle " . .	—	—	1,0—1,8 "
Peltonmain-Kohle " . .	—	—	1,0 "
Grove-Kohle " . .	9	0,910	1,0—1,25 "

7) Verarbeitung von Ozokerit, Neftgil, Rangunöl, Schieferöl, Erdpech, Asphalt, Naphta u. A.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte. 1) Paraffin (vorherrschend), s. Allgem. Th. d. Abschn. Man gewinnt in grösster Menge „erstes" Product. 2) Leuchtöl (geringere Menge). **Nebenproducte.** S. Allgem. Th. d. Abschn. Die Menge derselben ist hier kleiner als bei der Schweelkohlenindustrie.

Rohstoff. 1) Erdwachs oder Ozokerit, eine mehr oder weniger weiche (Schmp. 60 – 80° C.), dichte, faserige oder blätterige Masse von wachsartiger, klebriger Beschaffenheit, aromatischem Geruch, gelbbrauner bis hyacinthrother Farbe und einer dem Paraffin ziemlich gleichen Zusammensetzung: 85,75 Proc. Kohlenstoff, 15,15 Proc. Wasserstoff. Er findet sich namentlich in Galizien (Borislaw), am Nordabhang der Karpathen, an der Moldau, in Ungarn, Newcastle, Texas und anderen Orten in der Nähe von Kohlen- und Salzlagern, eingebettet in Sandstein, Lehm und Mergel. In Borislaw lagert er 0,1 bis 1 Meter mächtig zwischen Thon und sandigem Schiefer. Die Tiefe der Gruben beträgt 20—100 Meter. Sie werden durch 12,000 dicht neben einander liegende Schächte mittelst Spaten (Raubbau) abgebaut. 2) Neftgil, dem Ozokerit fast gleich. Es findet sich an der Ost- und Westküste des caspischen Meeres auf den In-

seln Tschelekän und Swätoi-Ostrow nahe der Insel Apscheron [Tschelekän besitzt 3500 Erdölbrunnen]. 3) Rangunöl: 6 Proc. Paraffin, 41 Proc. Leuchtöl, 40 Proc. Schmieröl, 5 Proc. Asphalt. Wird in Hinterindien (Birma) gewonnen. Jährliche Production 3000 Tonnen. 4) Schieferöl, Erdöl, Erdpech, Asphalt und Naphta werden von Indien, Java, Japan, Birma, Trinidad, Cuba, Californien geliefert. Der Werth aller dieser Rohstoffe ist bedingt durch den der Höhe des Schmelzpunktes proportionalen Gehalt an Paraffin. Der Ozokerit steht an der Spitze.

Fabrikation. Sie gleicht der des Schweelkohlentheers, ist nur einfacher als diese, weil das Material weniger fremde Bestandtheile enthält. [Diese Rohstoffe stellen gewissermaassen „natürliche" Theerarten dar.]

Verarbeitung des Ozokerits. Das rohe, von Erde befreite Erdwachs wird in Kesseln geschmolzen, bislang erst vereinzelt durch Dampf gereinigt, in zuckerhutförmige Formen gegossen und in Stücken von 50—100 Kg. unverpackt versandt. In den Raffinerien verarbeitet man den Ozokerit wie den Schweelkohlentheer (S. 83), destillirt ihn, reinigt mit Säure und Lauge, presst, behandelt mit leichten Oelen, zuletzt mit Thierkohle. — Bei vorsichtiger Arbeit lässt sich die Verwendung von Schwefelsäure, ausser zum Schönen der Oele, ganz vermeiden. Ausbeute: 36 Proc. Paraffin, 25 Proc. Petroleum, 22 Proc. Schmieröl.

Durch directe Bleichung des Ozokerits ohne Destillation gewinnt man neuerdings (in Wien, London, Frankfurt a. O.) das dem Bienenwachs ähnliche, als **Ersatz** für dasselbe verwandte Ceresin (Schmp. 65—70° C.).

8) Verarbeitung von Petroleum

(namentlich in Nordamerika betrieben).

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Gereinigtes (raffinirtes) Petroleum, Steinöl, spec. Gew. 0.79—0.825, Sdp. 200—300° C., ein Gemisch von dem Sumpfgas homologen, höher siedenden Kohlenwasserstoffen. Es hat die fetten Oele als Leuchtöl zum Theil sogar das Leuchtgas verdrängt und den Preis des Solaröls erheblich herabgedrückt. [In Cöln ist Petroleum z. B. siebenmal billiger als Steinkohlengas.] Man verwendet es jetzt auch in ausgedehnter Weise zum Heizen, selbst von Hochöfen (s. Metallurgie). **Nebenproducte:** Die bei der Verarbeitung des Rohöls gewonnenen, sowohl höher als namentlich auch nie-

driger siedenden Kohlenwasserstoffe: wenig Paraffin, viel Benzin u. dergl.

Man unterscheidet in Amerika: 1) leichte Oele (Naphta), spec. Gew. 0,65—0,78. 2) Lampenöl oder raffinirtes Petroleum (Petrosolaröl, Kerosen), spec. Gew. 0,78—0,81 und 3) schwere oder Schmieröle (Vulkanöl). — Ebendaselbst wird die Naphta noch zerlegt in a) bei 0° C. siedendes Cymogen (zur Eisbereitung), b) Rhigolen (als Anastheticum), c) Gazolen (zur Carburirung von Leuchtgas), d) Naphta (Fleckwasser und zum Wasserdichtmachen von Geweben), e) Benzin (zu Firniss und zu Malerfarben).

Statistik. 1874 wurden im deutschen Zollgebiet 181480 T. Petroleum verbraucht.

Rohstoff: Rohpetroleum. Dasselbe wird geliefert von 1) (in grösster Menge) den Vereinigten Staaten. Das dort gewonnene ist am paraffinärmsten. 2) Asien: namentlich Persien, Russland und Ostindien (Rangunöl: sehr paraffinreich). Das asiatische Petroleum wird in England verbraucht. 3) Europa: Galizien und der Wallachei (besonders am Nord- und Ostabhange der Karpathen. Von dort wird Oestreich jährlich mit 10000 T. versorgt). Auch Norddeutschland liefert (wenig) Petroleum.

In Nordamerika findet es sich von Sandstein eingeschlossen, von Salzwasser und Gasen begleitet, hauptsächlich in den Staaten Pennsylvanien, Westcanada, Virginien, Newyork, Ohio, Kentucky in Schichten parallel dem Alleghany-Gebirge. Das Gebiet der Oellöcher heisst Oil-creek. Die letzteren sind 150—200 M. tief. Das Oel wird aus ihnen theils fortwährend, theils nur im Anfange durch Gasmassen, welche gleichzeitig dem Boden entquellen, und durch hydraulischen Druck herausgeschleudert, oft 14—16 M. hoch. Es braucht daher im letzteren Falle nicht gepumpt zu werden. Ein Loch liefert täglich 25—70 T. Amerika gewinnt in Summa täglich etwa 5000 T. Lange (40 englische Meilen) Rohrenleitungen verbinden dort die Raffinerien mit den Mittelpunkten der Quellenregion. Das galizische Petroleum (Ropa) wird aus 60—100 M tiefen Schachten geschöpft oder gepumpt. Das ostgalizische ist gegenüber dem westgalizischen paraffinreich.

Die Ansichten über die Entstehung des Petroleums sind noch sehr mannigfaltig und einander oft widersprechend.

Fabrikation. Das rohe Oel (crude oil) kann direct gebrannt werden, wird aber in Galizien wie in Amerika, um werthvolle Stoffe, namentlich Paraffin, aus ihm abzuscheiden und die feuergefährlichen, niedrig siedenden Theile (s. unten) zu beseitigen, wie der Schweelkohlentheer fractionirt, über Alkali destillirt und mit Schwefelsäure gereinigt. Ausbeute: 60—80 Proc. raffinirtes Petroleum, 25 Proc. Naphta, 19 Proc. Vulcanöl, 2 Proc. Paraffin. [Zur Destil-

lation dienen freistehende, bis zu 750 T. fassende, schmiedeeiserne Gefässe; als Brennstoff verwendet man meistens das den Bohrlöchern entströmende Gas.]

Chemische Aufsicht. Rohstoff. Die Werthbestimmung des Rohöls geschieht wie bei der Schweelkohle durch Probedestillationen. **Product.** Die Leuchtkraft wird wie beim Leuchtgas (s. unten) bestimmt. Zur Prüfung der Explodirbarkeit sind zahlreiche Apparate construirt worden.

Die Explosionen in Petroleumlampen rühren nicht von der Selbstentzündung des Oeles, die erst bei sehr hoher Temperatur stattfindet, sondern davon her, dass im Oelbehälter der Lampe durch die Wärme der Flamme die niedrig siedenden Bestandtheile (Kohlenwasserstoffe) in Dampf übergeführt werden und mit der gleichzeitig vorhandenen Luft Knallgas bilden, welches leicht durch Herabschlagen der Flamme entzündet wird. Es wird daher gesetzlich gefordert, dass nur solches Petroleum in den Handel gebracht werden darf, welches bei 43° C., (richtiger wäre 49° C.) Entflammungstemperatur, keine brennbaren Dämpfe entwickelt. – Man prüft darauf am einfachsten (van der Weyde), indem man ein mit dem zu untersuchenden Petroleum gefülltes Probirröhrchen umgekehrt, d. h. so in ein Gefäss mit Wasser von 43—44° C. bezhw. 49° C. bringt, als wolle man in diesem Röhrchen ein Gas auffangen. Enthält das Petroleum bei oder unter jener Temperatur siedende Bestandtheile, so werden sich diese in Dampfgestalt im obersten Theile des Röhrchens ansammeln und dadurch zu erkennen geben.

c) Verarbeitung von Steinkohlentheer.

Erzeugnisse und Verwendung. [Der Steinkohlentheer wird auch als solcher wegen seines Reichthums an phenolartigen Körpern als Anstrich auf Holz, Mauerwerk, Metall u. s. w., um diese vor Fäulniss zu schützen, in Russland noch grösstentheils zum Schmieren der Wagenaxen verwandt.] **Hauptproducte.** 1) Benzol oder Benzin, Sdp. 80—120° C., spec. Gew. 0.880, ein Gemenge von Benzol C_6H_6 und Toluol C_7H_8 mit 10—70 Proc. höherer Homologen. Es enthält, wenn das Präparat zur Darstellung von Anilinroth bestimmt ist, 30—40 Proc. Benzol, wenn zu der von Anilinblau oder -Schwarz, 90 Proc. Benzol. Neuerdings kommen Benzol und Toluol auch, um genauer nach dem richtigen Verhältniss gemischt werden zu können, jedes für sich in den Handel. 2) Anthracen $C_{14}H_{10}$, (werthvollstes Product) in Gestalt einer dunkel- bis gelbgrünen, mehr oder weniger pulverigen Masse; Rohstoff für die Alizarinfabrika-

tion. **Nebenproducte:** 1) Carbolsäure, eine gelb bis braun gefärbte, ölartige Flüssigkeit (Phenol C_6H_5OH und Homologe) in der Dachpappenfabrikation, zum Desinficiren, zu Phenolfarbstoffen u. A. verwandt. 2) Naphtalin $C_{10}H_8$, weisse bis gelbe Krystallmassen, grösstentheils zur Darstellung von Russ, zur Wachs-, Gummiwaaren- und Buchdruckerschwärzefabrikation, in neuerer Zeit von Phtalsäure, wenig zu der von Naphtalinfarben. 3) Höhere Homologe des Benzols, Sdp. über 140° C., in England „solventnaphta" genannt, zu Fleckwasser, grösstentheils in der Fabrik selbst als Reinigungsmittel des Anthracens benutzt (s. unten). 4) Gemenge von halbflüssigen, nicht anders verwendbaren Kohlenwasserstoffen. Man benutzt sie versuchsweise zu Wagen- und Maschinenschmieröl. 5) Asphalt und Pech, grösstentheils zur Dachpappenfabrikation, Darstellung von Briquets, zur Anfertigung von Röhren benutzt. 6) Koks als Brennmaterial in der Fabrik selbst verwandt.

Rohstoff. Der bei der Darstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen gewonnene Theer (6—8 Proc. vom Gewichte derselben). — Er besteht aus vorwiegend der Benzolreihe angehörenden Kohlenwasserstoffen, besonders Benzol und Homologen, Naphtalin, Anthracen (Acenaphten, Fluoren Phenanthren, Chrysen) u. A., ferner Phenol und Verwandten, basischen (Anilin), harz-, pechartigen und asphaltbildenden Verbindungen (s. bei d. Leuchtgasfabrikation aus Steinkohle, S. 107).

Fabrikation (analog der des Schweelkohlentheers). **Uebersicht.** Der Theer wird entwässert, darauf durch fractionirte Destillation zerlegt in I) bis 120° C. (auch wohl 140° C.) übergehendes Benzol und Toluol mit relativ wenig höheren Homologen (u. Naphtalin), sog. „leichte Oele", spec. Gew. 0,83. II) bis 220° C. destillirende höhere Homologe des Benzols (Naphta) und der grösste Theil der Carbolsäure. III) bis 300° C. siedende, sog. schwere Oele (Naphtalin und Carbolsäure) und höhere Homologe derselben. IV) bis 400° C. übergehendes Anthracen. V) höchst siedende Oele, wesentlich Chrysen. Man treibt den Theer bei der Destillation entweder nicht ganz ab, oder löst den Rückstand in schweren Oelen („präparirter Theer"), weil der harte Asphalt nicht so gut verkäuflich ist als der weiche.

Das Anthracen ging früher mit den anderen höchstsiedenden Oelen, in denen es 20 Proc. ausmachte, als grünes Schmierfett (green-grease) in den Handel. Wie bei allen fractionirten Destillationen ist auch hier die Trennung keine vollständige. Alle Fractionen enthalten phenolartige und basische Verbindungen (Anilin und Homologe), in allen bis 270° C. übergehenden befindet sich mehr oder weniger Naphtalin [dasselbe wird in den Lehrbüchern häufig mit Phenanthren identificirt]. Jede wird daher für sich zunächst gereinigt. Das Naphtalin ist leicht zu beseitigen, da es beim Erkalten der betreffenden Producte ziemlich vollständig auskrystallisirt. Die basischen Verbindungen werden durch Behandlung mit Schwefelsäure, die sauren (phenolartigen) durch eine solche mit Alkali in in Wasser lösliche übergeführt und dadurch entfernt. Aus dem dabei erhaltenen Salzgemische homologer Phenole kann man das gesuchteste Anfangsglied (C_6H_5OH) dadurch gewinnen, dass man das Gemenge wiederholt mit Schwefel- oder Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Phenole mit einer zur Sättigung unzureichenden Menge Alkali behandelt. Das chemisch negativste Phenol wird zuerst versalzt, dadurch in Lösung gebracht und so getrennt. Die meisten Fabriken bringen die bei der dritten Fraction gewonnene Carbolsäure zum Imprägniren der Eisenbahnschwellen direct in den Handel. — Aus der auf diese Weise gereinigten Fraction I) erhält man durch noch einmalige rectificirende und dephlegmirende Destillation (wie bei der Alkoholgewinnung) über Kalk (zur Beseitigung aller negativen Bestandtheile) das zwischen 83° C. und 120° C. siedende Benzin des Handels. Für die Darstellung von ganz reinem Benzol und Toluol wird die letzte Operation noch mehrmals (bis viermal) wiederholt. Die hier abfallenden Oele (höhere Homologe des Benzols) werden mit den gleichartigen, bei der Fraction II) und III) bleibenden zusammengefasst, um daraus das Anthracen (Fraction IV) umzukrystallisiren. Dies geschieht oft in besonderen Fabriken (Raffinerien). Vorher sucht man das Anthracen durch längeres Stehenlassen aus den es begleitenden Oelen möglichst abzuscheiden, hebt es dann durch Ausschleudern oder Pressen, einmal kalt, dann unter gleichzeitigem Erwärmen auf 30—40° C. heraus. Die bei der darauf folgenden Krystallisation bleibenden Mutterlaugen werden, um das

darin noch enthaltene Anthracen zu gewinnen, wieder destillirt. Sie enthalten um so weniger Anthracen, je niedriger ihr Schmelzpunkt ist. Das Anthracen reinigt man dann noch durch scharfes Pressen und durch Sublimation. — Naphtalin und Chrysen werden zu Russ verbrannt. Die Rückstände der verschiedenen Destillationen bilden den Asphalt. Ausbeute annähernd: 1,5 Proc. Benzol (Benzin), 0,5 Proc. Anthracen, 9 Proc. Carbolsäure, 35 Proc. Naphta, 22 Proc. Naphtalin, 31,5 Asphalt, 50 Proc. Koks (s. nebenstehende Tabelle).

Ausführung. Gleicht fast ganz der beim Schweelkohlentheer (S. 83) besprochenen. Die Entwässerung des Theers wird durch Wärme unterstützt. Man destillirt stets mit directer Feuerung in hohen, gusseisernen Kesseln. Die Dephlegmation bei den letzten Destillationen der leichten Oele wird durch Luftkühlung erzielt. Der betreffende Kessel trägt einen hohen, mit einer Einschnürung versehenen Dom, bezhgw. Colonnen (s. Alkoholgewinnung). — Das Anthracen wird zur Umkrystallisation heiss gelöst. Die nachherige Trennung vom Mutterlaugenöl geschieht zuerst durch Centrifugen, zuletzt durch Pressen, die Sublimation in kleinen, engen Retorten, welche in grosse, ovale Kammern münden. Dabei schmilzt das Anthracen zuerst. [Die Einzelheiten bei der Anthracenreinigung werden häufig noch geheim gehalten.]

Chemische Aufsicht. Rohstoff: Der Gehalt des *Rohanthracens* an Anthracen wird durch Bestimmung des letzteren als Anthrachinon ermittelt.

Man oxydirt das Rohanthracen in Eisessiglösung unter Anwendung eines Rückflusskühlers allmälig mit Chromsäure, fällt darauf das gebildete Anthrachinon (chromoxydhaltig) mit Wasser, filtrirt ab, wascht mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge, trocknet den Niederschlag im Platintiegel, wägt (1) und verbrennt ihn in demselben. Durch Subtraction des Gewichtes des Rückstandes (2) (wesentlich Chromoxyd) von dem vorhin gefundenen (1) wird die Menge des vorhandenen Anthrachinons, welche durch Multiplication mit 0,856 das Gewicht des Anthracens angiebt, aus dem jenes entstand, erhalten.

Product. Der Werth der *Oele* (Benzin, Benzol) wird durch Bestimmung des spec. Gewichtes ermittelt.

Verarbeitung des Steinkohlentheers.

Steinkohlentheer

entwassert

fractionirt destillirt

Destillat					Ruckstand
I. bis 120° (140° C.) leichte Oele (Benzol, Toluol und Homologe)	II. bis 180° oder 220° C. leichte und schwere Oele (hohere Homologe des Benzols Naphtalin und Carbolsaure (1) (wird auch als solche zur Reinigung von Anthracen, bei (3) verwandt)	III. bis 300° C. schwere Oele (Naphtalin u. Carbolsaure)	IV. 300 – 400° C. Anthracen (mit Phenanthren und hoheren Homologen des Phenols) unkrystallisirt (3) aus Naphta aus leichten Oelen von (1) oder (2) geschleudert gepresst sublimirt	V. hochst siedend	
dephlegmirend destillirt: Destillat: Benzol (Benzin) Ruckstand: (Asphalt)	(2) Leichte Oele zu Fleckwasser und nach 3	Naphtalin / Carbolsaure	Anthracen	(Chrysen)	Koks

Aus jeder der drei Fractionen für sich werden beseitigt

a) Naphtalin durch Krystallitation;
b) die phenolartigen Verbindungen durch Behandlung mit Alkali;
c) die basischen (Anilin) durch Behandlung mit Schwefelsaure.

C. Gewinnung von Gas (Leuchtgas).

Lichterzeugung.

Licht wird immer erzeugt durch Erhitzung eines Körpers, meistens eines festen, bis zur Gluth. Es ist dazu erforderlich 1) ein zur Lichtausstrahlung geeigneter, nicht oder sehr schwer flüchtiger Körper; 2) die Wärmemenge, welche nöthig ist, ihn in Gluth zu versetzen. Der billigste und daher allgemein eingeschlagene Weg, dies zu erreichen, besteht darin, durch Verbrennung des einen Theiles einer an Kohlenstoff und Wasserstoff reichen Verbindung Kohlenstoff in dem anderen Theile zum Glühen zu bringen. Man erzielt dies durch unvollständige Verbrennung von dampf- oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen oder an Kohlenstoff und Wasserstoff sehr reichen Stoffen, welche durch trockene Destillation von in grosser Menge vorhandenen kohlenstoffwasserstoffreichen Verbindungen (s. Rohstoff) erzeugt werden. Wird ein solcher in die Luft strömender Dampf oder ein solches Gas an einer Stelle auf seine Verbindungstemperatur mit Sauerstoff erhitzt, so entzündet sich das Gas oder der Dampf an den Punkten, wo er mit der Luft in Berührung kommt, nämlich am Saume der Flamme und verbrennt dort zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Vorhandene, schon oxydirte Atomgruppen werden nur erwärmt und entweichen. Durch die bei dieser Verbrennung der äusseren Gas- oder Dampfschicht der Flamme erzeugte Wärme wird die innere, ihr zunächst liegende zerlegt in 1) Wasserstoff, bezhgw. kohlenstoffarme Kohlenwasserstoffe, welche leicht am Saum zum Sauerstoff gelangen und verbrennen, und in 2) fein vertheilten, über eine dünne Schicht ausgebreiteten Kohlenstoff, welcher mittelst der durch jene Verbrennung erzeugten Wärme zum Glühen, d. h. zum Leuchten gebracht wird. Die Abscheidung des Kohlenstoffs kann auch dadurch geschehen, dass etwas Sauerstoff zuerst nur Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs oxydirt und demnach Kohlenstoff zurücklässt. — Das stets nachströmende Gas führt die Kohlenstofftheilchen dann gleichfalls an den Saum der Flamme, wo sie, mit atmosphärischem Sauerstoff in Berührung gelangend, verbrennen und so den fortwährend neu abgeschiedenen Kohlenstoffmengen Platz machen.

Das Vorhandensein von Gas oder Dampf in der Mitte jeder, auch der Kerzenflamme, kann man durch Fortleiten desselben von dort nachweisen, die Gegenwart von Kohlenstofftheilchen dadurch, dass man einen Theil derselben durch einen in die Flamme gehaltenen kalten Gegenstand unter die Verbindungstemperatur des Kohlenstoffs mit Sauerstoff abkühlt. Er schlägt sich dann als Russ auf dem Gegenstande nieder. — Kohlenstoffabscheidung findet auch statt, wenn die Kohlenstofftheilchen durch die Wärme und das zuströmende Gas in kältere Luftschichten geführt und dadurch unter die Entzündungstemperatur abgekühlt werden (russende Flammen).

Die Auffassung Franklands, dass nicht fester, glühender Kohlenstoff, sondern vorzugsweise dichte, glühende Dämpfe von Kohlenwasserstoffen das Leuchten kohlenstoffhaltiger Flammen bedingten, ist durch Untersuchungen von W. Stein widerlegt. — Die der oben entwickelten (Davyschen) Theorie zu widersprechen scheinende Thatsache, dass nicht nur atmosphärische Luft, sondern auch Stickstoff, Kohlensäureanhydrid und andere indifferente Gase eine leuchtende Flamme nichtleuchtend zu machen vermögen (Knapp), hat ihre Erklärung in dem Nachweis gefunden, dass die Entleuchtung auf die abkühlende und gleichzeitig auf die verdünnende Wirkung der in die Flamme eingeführten indifferenten Gase zurückzuführen sei (Heumann).

Rohstoffe. Nur ausnahmsweise liefert die Natur unmittelbar gasförmige Kohlenwasserstoffe.

In einigen Gegenden, namentlich in Asien und in Nordamerika, entströmen dieselben direct dem Boden, am grossartigsten schon seit undenklichen Zeiten bei Baku auf Apscheron (Feuerfeld), in ähnlicher Weise in Mesopotamien, Kurdistan, Bengalen. In Fredonia im Staate New-York wird seit 40 Jahren natürliches Gas zur Beleuchtung und zum Heizen, in neuerer Zeit selbst zum Puddeln (Schmiedeeisenfabrikation) verwandt. Ebenso in China. In Szlatina (Comitat Marmaros, Ungarn) erleuchtet man damit die Gruben. — Neuerdings sind an einigen Orten in Nordamerika, z. B. bei Erie in Pennsylvanien und in Ohio Gasbrunnen künstlich erbohrt. Ende 1874 gab es dort 1250, von denen jeder täglich 150 Cm. lieferte. Das Gas ist nur halb so leuchtend und weniger rein als künstliches.

Die allgemein angewandten Rohstoffe zur Lichterzeugung sind kohlenstoff-wasserstoffreiche Verbindungen aus der organisirten Natur, besonders im fossilen Zustande und zwar a) kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe selbst: Paraffin, Petroleum (Solaröl); b) Fettsäuren: Stearin u. A.; c) Fette: Wachs, Talg, Oele; d) Holzfaser und ihre Verwandlungsproducte Holz- und Steinkohle.

Erzeugung von Licht. Rohstoffe, wie Kohlenwasserstoffe, Fette oder Fettsäuren, welche 1) vermöge ihres Reichthums an Wasserstoff die Entzündungs- und Leuchttemperatur leicht zu erhalten gestatten; 2) durch ihre Flüssigkeit oder Schmelzbarkeit den Leuchtstoff stets an dieselbe Stelle zu führen erlauben, und 3) durch ihre Verbrennungsproducte keinen schädlichen Einfluss auf ihre Umgebung ausüben, erlauben, die Lichterzeugung gleich am Orte des Verbrauchs zu vollziehen; dieselbe ist daher einfach und bequem, aber durch den theuren Rohstoff nicht billig. (Kerzen- und Lampenbeleuchtung.) [In der Kerze und Oellampe ermöglicht die Capillarität des Dochtes selbstthätig einen ununterbrochenen Betrieb. Die Wärme der Flamme schmilzt bei festen Brennstoffen beständig neue, kleine Mengen, z. B. des Kerzenstoffes, welche von dem Docht emporgesogen, vergast und in der gewünschten Weise zerlegt und verbrannt werden.] Rohstoffe dagegen, wie z. B. Steinkohle und Holz erheischen eine Trennung der Erzeugung des Gases vom Orte des Verbrauchs, weil sie 1) wegen Mangel an leichtentzündlichen Kohlenwasserstoffen die Entzündungs- und Leuchttemperatur nicht leicht zu erhalten vermögen; 2) keine genügende Menge leicht schmelzender Kohlenwasserstoffe besitzen, welche wie bei der Kerzenflamme dem Orte der Verbrennung zufliessen könnten; 3) durch ihren hohen Aschengehalt sehr bald eine Verdunkelung der Flamme durch Anhäufung von Asche in der Nähe derselben veranlassen würden; weil sie 4) durch ihren Gehalt an Stoffen, wie z. B. Schwefel, beim Verbrennen die Umgebung belästigen würden und deshalb eine Reinigung erheischen. Die dadurch veranlassten Weitläufigkeiten (Betriebskosten, Röhrenleitungen für das Gas u. s. w.) werden gegenüber der Verwendung von Oel und Kerzen durch die Billigkeit des Rohstoffs und die bequeme und reinliche Verwendung des Products mehr als aufgewogen.

Neuerdings führt man auf der niederschlesisch-märkischen Eisenbahn mit einem Druck von 6 Atmosphären verdichtetes Gas (schwere Kohlenwasserstoffe) in verzinnten, schmiedeeisernen Cylindern, die sich unter oder über den Waggons befinden, mit. Die Cylinder werden aus einem grossen, mit einem Druck von 10 Atmosphären gefüllten Kessel gespeist. Die Ersparniss beträgt für Flamme und Stunde 5,2 Pf.

Die den billigsten Rohstoff ausbeutende Steinkohlengasindustrie besitzt die grösste Ausdehnung.

a) Gewinnung von Leuchtgas aus Steinkohle und Holz.

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Leuchtgas, gasförmige Kohlenwasserstoffe (Methan CH_4, Aethan C_2H_6, Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6), Wasserstoff, Kohlenoxyd, verunreinigt durch andere aus dem Rohstoff stammende Gase (allgemein Kohlensäureanhydrid und Wasser). — Es wird zur Beleuchtung, in beschränkterem Umfange auch zur Wärmeerzeugung verwandt.

Rohstoff. Steinkohle, Holz.

Die Verwendung von Holz gestattet eine grössere Ausbeute und einen rascheren Betrieb, weil das Holz schwefel- und stickstofffrei ist und das daraus gewonnene Gas keiner Reinigung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak bedarf. Die Anlage der Fabrik kostet daher auch weniger. Die Nebenproducte sind werthvoller als die bei der Verarbeitung der Steinkohlen erhaltenen. Aber der Rohstoff ist theuer, das Holz muss vor der Destillation scharf getrocknet werden, und das Gas bedarf einer weitläufigen Reinigung von Kohlensäureanhydrid. Die Fabrikation ist nur in Gegenden, wo trockenes Holz billiger als Gaskohle ist, möglich. Es giebt nur etwa 20 Holzgasfabriken.

Fabrikation. Uebersicht. 1) Darstellung von Rohgas durch trockene Destillation. Dabei wird der Rohstoff rasch auf hohe Temperatur erhitzt, um die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe, bevor sie abdestilliren, in gasförmige zu verwandeln. Man saugt das gebildete Gas rasch aus den Retorten fort, um seiner Zerlegung in Kohlenstoff und Wasserstoff möglichst vorzubeugen. 2) Reinigung des Rohgases von gleichzeitig entstandenen, das Gas verunreinigenden Verbindungen (Kohlensäureanhydrid, Schwefelwasserstoff, Ammoniak u. A.)

Gasbrenner (für die Entfaltung der Leuchtkraft eines Gases bedeutungsvoll). Die Weite der Austrittsoffnungen hat sich nach der Beschaffenheit des Gases zu richten. Je kohlenstoffreicher und dadurch specifisch schwerer das letztere ist, um so enger müssen die Oeffnungen sein; die Ausflussgeschwindigkeit des Gases verlangsamt sich im quadratischen Verhältniss damit. Im Allgemeinen sind die Flachbrenner, bei denen das Gas aus einer schmalen Spalte ausströmt, vortheilhafter als Strahlenbrenner (mit runder Oeffnung), weil bei den letzteren kein so vollständiger Luftzutritt und in Folge dessen keine so vollständige Verbrennung zu erzielen ist. Von der grossen Anzahl verschiedener Brenner sind am verbreitetsten die sog. Fledermausflügel (z. B. in den Strassen-

laternen): das Gas strömt aus einem schmalen Schnitt aus und giebt eine mehr breite als hohe Flamme. In den Zweilochbrennern tritt das Gas aus zwei sehr engen Canalen, die unter einem Winkel von etwa 60° gebohrt sind. Die Argandbrenner stellen ein System von in einen Ring angeordneten Strahlenbrennern dar. Die Luft tritt von aussen und von innen (durch den Ring) zu, wodurch die Verbrennung zu einer sehr vollständigen wird. In neuester Zeit ist versucht worden, die Flammen aus zwei dicht neben einander befindlichen Flachbrennern in der Spitze sich treffen zu lassen. Auch dadurch wird ähnlich wie beim Argandbrenner zwischen den beiden ein Luftstrom emporgesogen. — Als Material für die Brenner sind Speckstein, Porcellan, Lava u. dergl. dem Eisen deshalb vorzuziehen, weil sich die Oeffnung niemals wie bei jenem durch gebildeten Eisenrost verstopfen kann.

Die Versuche, das Gas einfach durch Oeffnung des Brennerhahnes oder auch eine grosse Anzahl von Flammen (namentlich in den Strassenlaternen) auf einmal von einem Orte aus zu entzünden, sind wegen der dadurch erzielten Ersparniss an Leuchtgas und weil sie die Möglichkeit von Explosionen ausschliessen, sehr wichtig. Die hydrostatischen Gaszünder von Klinkerfues haben wegen der geringen Haltbarkeit des Mechanismus keinen allgemeinen Eingang gefunden. — Mehr Aussicht besitzt der Gedanke, neben dem eigentlichen Brenner ein ganz kleines, nur verschwindend wenig Gas verbrauchendes Nebenflämmchen anzubringen, welches beim Oeffnen des Haupthahnes, nachdem es das ausströmende Gas entzündet hat, erlischt, und beim Schliessen des Hahnes, bezhgsw. beim Auslöschen der Hauptflamme sich wieder entzündet. Auch ein pneumatisch-elektrischer Entzündungsapparat von Bean scheint Aussicht auf Einführung zu haben.

Chemische Aufsicht *). **Rohstoff.** Die Ermittelung a) der Ausbeute an Gas geschieht durch Probedestillationen im Kleinen; b) des Schwefelgehaltes s. S. 44; c) des Wassergehaltes und d) des Aschengehaltes wird in bekannter Weise ausgeführt.

Betrieb. *a) Mechanische Prüfung.* Die fortwährenden Druck- und damit Betriebsschwankungen werden selbstthätig durch das Gas aufgezeichnet.

Ein Papierstreifen von der Grösse eines Quartblattes ist auf einem den Dimensionen desselben entsprechenden Messingringe befestigt und in dieser Gestalt derart mit dem Stundenzeiger einer Uhr verbunden, dass er sich (wie bei den Wächtercontroluhren) mit demselben dreht und also jedesmal in 12 Stunden gerade eine Drehung um seine Axe macht. Ihm gegenüber, d. h. so nahe, dass er ihn gerade berührt, befindet sich ein Bleistift. Dieser ist fest verbunden mit einer Regulatorglocke, welche ganz gleich derjenigen

*) Ausführlich in Tieftrunk's Abhandlung in Payens Handbuch der technischen Chemie von Stohmann und Engler.

ist, die die Druckschwankungen (S. 112) ausgleicht und welche daher auch durch jeden Gasstoss ein wenig gehoben, durch jedes Nachlassen des Druckes gesenkt wird. Diese Bewegungen macht der erwähnte Bleistift mit und zeichnet dieselben auf dem Papierstreifen in Gestalt einer Wellenlinie ab. Je mehr Steigungen und Senkungen diese nachher zeigt, um so grösser waren die Druckschwankungen. Da der Papierstreifen gleichen Schritt mit der Zeit hält, so lässt sich auch erkennen, wann die registrirten Betriebsstörungen stattfanden.

b) Chemische Prüfungen auf das Freisein des die verschiedenen Reinigungsapparate verlassenden Gases von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäureanhydrid u. s. w und damit auf die Leistung jener werden wie die entsprechenden des fertigen Productes (s. unten) ausgeführt.

Product. Das Gas wird 1) gemessen; 2) auf seine Lichtstärke oder Leuchtkraft, 3) auf die es verunreinigenden Bestandtheile geprüft. Der Leuchtwerth ist das Verhältniss von Leuchtkraft und von den zur Hervorbringung derselben erwachsenden Kosten.

1) Die *Messung* des Gases geschieht gegenwärtig meistens noch mit Hülfe der sog. „nassen" Gasuhren. Da dieselben aber durch die Flüssigkeiten, mit denen sie gefüllt sein müssen, Unbequemlichkeiten verursachen (Wasser gefriert im Winter, Glycerin greift das Metall an), so sucht man neuerdings die „trockenen" Gasuhren einzubürgern.

Das Princip der nassen Gasuhren besteht darin, dass das durchströmende Gas eine Welle dreht und an der Zahl der Wellendrehungen gemessen wird. Die Welle liegt horizontal in ihren Lagern unter Wasser. An ihr befestigt sind vier glockenartige Behälter aus Blech. Die Mündung des Gaseintrittsrohres befindet sich gerade unter dem tiefliegendsten von diesen, so dass das Gas zunächst in letzteren eintreten muss. Jeder der Behälter ist so geformt, dass er, sobald er mit Gas gefüllt ist, sich (und dabei wird eben die Welle um eine Viertelkreisdrehung gedreht) in der Richtung nach oben bewegt und dabei seinen Inhalt in die Leitung entweichen lässt. Zur gleichen Zeit rückt unten zur Aufnahme des neuzuströmenden Gases der nächste Behälter vor. Mit jeder Drehung der Welle hat somit eine gemessene Menge Gas die Uhr durchströmt. Durch Zahn und Trieb überträgt man wie bei einer Stundenuhr jene Drehung auf andere Wellen und macht dieselbe an der Bewegung von Zeigern auf Zifferblättern sichtbar.

Bei derjenigen Construction der trockenen Gasuhr, welche vielleicht die meiste Aussicht auf Einführung hat, tritt das Gas in einen kleinen, aus gasdichtem Stoff gefertigten, ähnlich dem bei den Stubenöfen gebräuchlichen Blasebalg, und bläst denselben auf. Sobald dies geschehen ist, neigt sich der Balg (wie bei den selbstthätigen Getreide- und ähnlichen Messapparaten) und bewegt dabei

einen Schieber (ähnlich dem bei den Dampfmaschinen gebräuchlichen) in der Weise, dass das Gas nun in einen zweiten, gleichgebauten Balg eintritt. Gleichzeitig entleert sich der erstere. Gerade wenn der zweite gefüllt ist, veranlasst er in gleicher Weise wie vorhin der erste durch Bewegung des Schiebers, dass das Gas nun wieder in den ersten eintrete und so fort. Das jedesmalige Niedersinken eines gefüllten Blasebalgs wird selbstthätig auf einem Zifferblatte verzeichnet.

2) *Bestimmung der Leuchtkraft* (Lichteffect). Die Leuchtkraft eines Gases findet ihren Ausdruck in dem Quotienten aus der von einer Flamme hervorgebrachten Lichtstärke (Lichtintensität) und der dazu in einer gegebenen Zeit verbrauchten Menge von Leuchtstoff. — Der Verbrauch an Gas in der Zeiteinheit wird durch Gasuhr und Secundenuhr festgestellt. Die Leuchtkraft bestimmt man entweder mittelbar entsprechend der Ermittelung des Wärmeeffectes, s. S. 44, 45, oder unmittelbar durch Vergleich mit anderen Lichtquellen. — Bei dem mittelbaren Verfahren bestimmt man sie entweder direct (a) durch die Analyse des Gases oder indirect (b) durch Feststellung der in einer leuchtenden Flamme ausgeschiedenen Menge von Kohlenstoff oder (c) durch Ermittelung des spec. Gewichtes des Gases. [Specifisch schwere Kohlenwasserstoffe erhöhen die Leuchtkraft des Gases.] Bei dem unmittelbaren Verfahren vergleicht man (d) die Lichtstärke des zu prüfenden Gases mit der eines Normallichtes (photometrische Probe). Meistens werden Bestimmung (c) und (d) neben einander ausgeführt.

a) Analytische Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes (Bunsen). Das Gas wird mit Sauerstoff im Eudiometer verbrannt und aus dem Verbrennungsproduct das Kohlensäureanhydrid mit Kaliumhydroxyd entfernt. Die Grösse der Volumabnahme gestattet, den Gehalt an Kohlenstoff zu berechnen. Aus der Verdichtung, welche durch die Bildung von flüssigem Wasser aus dem Wasserstoff nach der Verpuffung des Gases mit Sauerstoff bedingt wird, ermittelt man den Gehalt an freiem Wasserstoff. Durch mit Schwefelsäure getränkte Kokskugeln lassen sich die schweren Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Sulfisäuren in Lösung bringen, dadurch dem Volum nach ermitteln und von den leichten Kohlenwasserstoffen im Gase trennen. — Das Verfahren ist zu umständlich und ungenau, insofern es, wenn man den Wasserstoff genau bestimmen will, eine Kenntniss der Natur der Kohlenwasserstoffe voraussetzt. b) Bestimmung der in einer leuchtenden Flamme ausgeschiedenen Menge von Kohlenstoff. Es wird diejenige Menge atmosphärischer Luft ermittelt, welche erforderlich ist, jenen grade zu verbrennen (Erdmann). Man beobachtet, wie weit die im unteren Theile einer

Bunsen'schen Lampe befindliche Luftzutrittöffnung grade geöffnet werden muss, um die leuchtende Flamme des untersuchten Gases zu entleuchten. Die Grösse der Oeffnung ist dadurch messbar, dass mit dem sie verschliessenden Hahne ein Zeiger verbunden ist, der auf einem Zifferblatte spielt. Die Methode wird wegen der bequemen Ausführbarkeit viel angewandt, wiewohl durch sie der zweite werthgebende Factor, die Höhe der in der Flamme herrschenden Temperatur, nicht bestimmt wird. c) Bestimmung des specifischen Gewichts. Der von Bunsen und Schilling construirte, meist gebrauchte Apparat beruht auf dem Satze, dass sich die specifischen Gewichte zweier aus enger Oeffnung ausströmender Gase umgekehrt verhalten wie die Quadrate ihrer Ausströmungszeiten. Man lässt aus einer graduirten, mit Luft gefüllten Glasglocke, die sich in einem weiteren, mit Wasser gefüllten Standcylinder befindet, ein bestimmtes Volum durch die enge, am oberen Ende der Glocke befindliche Oeffnung entweichen und beobachtet gleichzeitig an einer Secundenuhr die dazu erforderliche Zeit. Darauf wird die Glocke mit dem zu untersuchenden Leuchtgas gefüllt, das Experiment mit diesem genau wie mit der Luft ausgeführt und der Quotient aus den Quadraten der beiden Ausströmungszeiten gewonnen. Die Bestimmung ist bequem ausführbar. Ihre Brauchbarkeit zur Beurtheilung des Gases wird beeinträchtigt durch den Umstand, dass auch nicht leuchtende Bestandtheile des Leuchtgases oft eine den leuchtenden nahe liegende Dichtigkeit besitzen, z. B. Kohlenoxyd und Aethylen. d) Vergleichung der Lichtstärke mit einem Normallicht (photometrische Probe). Nach dem meist gebräuchlichen Verfahren von Bunsen und White vergleicht man die Lichtstärke eines Gases mit der einer Normalkerze (Photometer). (Normalparaffinkerzen besitzen einen Schmelzpunkt von 55° C., 20 Mm. Durchmesser und verzehren in 6 Stunden gerade 500 Gramm.) Ein Papierschirm, welcher in der Mitte einen kleinen, transparenten (Oel-) Fleck besitzt, wird auf der einen Seite mit der Normalkerze, auf der anderen mit der zu prüfenden Gasflamme beleuchtet und nun die letztere dem Schirme so weit genähert, bis der durchscheinende Fleck nicht mehr sichtbar ist, d. h. bis die Beleuchtung auf beiden Seiten ganz gleich stark ist. Das Verhältniss der Quadrate der Abstände der beiden Lichtquellen vom Schirm drückt das Verhältniss ihrer Leuchtkraft aus. Die Methode ist sehr bequem ausführbar und wird daher viel angewandt, besitzt aber folgende Uebelstände: es können nur gleichartige Flammen, z. B. nicht runde mit flachen verglichen werden, es ist schwierig, die Normalflamme, wiewohl man sie häufig mit Hülfe eines Maassstabes beschneidet, stets gleich bleibend zu erhalten; die Verschiedenheit der Reflexion, der Färbung und der Grösse der Lichtabsorption von beiden Flammen wird nicht berücksichtigt.

3) *Prüfung auf Verunreinigungen.* Schwefelwasserstoff (Schwefelkohlenstoff, Rhodanverbindungen), Ammoniak und Kohlensäureanhydrid.

Auf Schwefelwasserstoff prüft man durch mit Bleiacetat imprägnirtes Fliesspapier ($(CH_3COO)_2Pb + H_2S = PbS + 2CH_3COOH$).

Man bestimmt den Gehalt quantitativ dadurch, dass man das Gas eine Lösung von Bleiacetat durchstreichen lässt und das gebildete Bleisulfid, bezhgsw. Bleisulfat wägt. — Auf Schwefelkohlenstoff prüft man dadurch, dass man das Gas eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin $P(C_2H_5)_3$ durchstreichen lässt. Dieselbe wird durch Schwefelkohlenstoff roth gefärbt und hinterlässt beim Verdunsten rubinrothe Krystallnadeln. — Auf Rhodanverbindungen wird in ähnlicher Weise mit Eisenchlorid (Ansäuren mit Essigsäure) untersucht. Auf Ammoniak prüft man mit Lackmuspapier. Den Gehalt des Ammoniakwassers ermittelt man maassanalytisch. Auf Kohlensäureanhydrid wird dadurch geprüft, dass man das Gas eine amoniakalische Calciumchloridlösung durchstreichen lässt. Der Gehalt daran wird in folgender Weise ermittelt: Die drei Oeffnungen einer Woulf'schen Flasche sind durch drei einmal durchbohrte Korke verschlossen. Durch den ersten Kork geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, durch welches das zu analysirende Gas in die Flasche eintritt, in dem zweiten ist eine mit Kalilauge gefüllte Burette befestigt, in dem dritten ein kleines U förmig gebogenes, mit Wasser halb gefülltes Röhrchen. Dasselbe soll nur zur Beobachtung des in der Flasche herrschenden Druckes dienen. Die Flasche wird jetzt durch die erste Oeffnung mit Gas gefüllt, indem man solches längere Zeit hindurchströmen lässt, dann verschlossen. Das U förmige Röhrchen zeigt Gleichgewicht des inneren und äusseren Druckes. Nun lässt man Kalilauge eintropfeln Dieselbe absorbirt das im Gase enthaltene Kohlensäureanhydrid, das Wasser in dem Druckmesser steigt in Folge dessen nach der Flasche hin. Lässt man sodann aus der Burette soviel Kalilauge in die Flasche eintreten, bis wiederum Gleichgewicht zwischen äusserem und innerem Druck hergestellt ist, so befindet sich in der Flasche dem Volum nach jetzt gerade so viel Kalilauge wie vorher Kohlensäureanhydrid. Das an der Burette ablesbare Volum des ersteren, d. h. die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge, drücken die in der Flasche vorhanden gewesenen Cubikcentimeter Kohlensäureanhydrid aus.

9) Gewinnung von Leuchtgas aus Steinkohle*).

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte. Leuchtgas, ein Gemenge von wesentlich Wasserstoff, Methan CH_4 (Aethan C_2H_6), Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6 und Kohlenoxyd CO, meistens verunreinigt durch Kohlensäureanhydrid, Schwefelwasserstoff, Wasser, Stickstoff und Ammoniak. — In Bonn fabricirtes Steinkohlengas enthielt 39,80 Proc. Wasserstoff, 4,65 Proc. Stickstoff, 43,12 Proc. Methan, 4,75 Proc. Aethylen und Propylen, 4,66 Proc. Kohlenoxyd, 3,02 Proc. Kohlensäureanhydrid (Landolt). — Es wird zur

*) Ausführlich in Tieftrunks Abhandlung in Payens Handbuch der technischen Chemie von Stohmann und Engler.

Beleuchtung, in beschränktem Umfange auch zur Wärmeerzeugung verwandt. — Das Aethylen (und Propylen) liefern namentlich den Kohlenstoff, die andern Bestandtheile des Gases die Wärme, um denselben in Gluth zu versetzen und zwar giebt Methan fast die Hälfte davon, Wasserstoff ein Drittel, Kohlenoxyd ein Viertel. **Nebenproducte.** 1) Koks, weniger dicht und daher weniger werthvoll als die bei der Koksfabrikation gewonnenen, aber weit billiger als diese. Etwa ein Viertel bis ein Drittel davon wird zur Heizung der Retorten in der Anstalt benutzt. 2) Theer zum Anstreichen, in der Dachpappenfabrikation u. a. verwandt, und auf Benzol, Toluol, Anthracen, Carbolsäure u. A. (S. 91) verarbeitet. 3) Ammoniakwasser, Rohstoff für die Ammoniakgewinnung (s. d.). 4) Schwefel, möglicherweise auch Ammonsulfat, Ammoncyanid und -rhodanid (aus den Reinigungsapparaten). Das Ammonsulfat wird als Düngstoff benutzt, muss aber von seinem auf die Pflanzen schädlich wirkenden Gehalte an Rhodan zuvor befreit werden.

Geschichte und Statistik. Das Steinkohlengas wurde gelegentlich der Koksfabrikation (1786) entdeckt. Es fand allgemeine Einführung zuerst in London 1812, in Paris 1820; 1868 gab es in Deutschland 350 Gasanstalten.

Rohstoff. Steinkohle (S. 27). Am geeignetsten sind langflammige (Back-) Kohlen von niedrigem Aschen- und Schwefelgehalt, um gleich ein möglichst reines Rohgas zu gewinnen. Die beste Ausbeute liefert die englische Cannelkohle, von den deutschen sind die des westfälischen Ruhrbeckens am beliebtesten, dann die saarbrückner, plauenschen, zwickauer, waldenburger, oberschlesischen. Auch Baiern, Baden und Hannover liefern geeignete Steinkohlen.

100 Kg liefern		Cm. Leuchtgas
Oberschlesische Kohlen liefern		282—290
Heinitz-Kohlen vom Saarbecken		266—272
Westfälische Gaskohlen		278—288
Zwickauer Kohlen		247—252
Kronacher und Stockheimer Kohlen		227
Deister Kohlen		198
Newcastle	Pelton main	283—312
	Leverson wallsend	306
	Newcastle	241—330
Cannel	Wigan	269—409
	Lesmahagow	274—326
	Boghead	264—430

Fabrikation. Uebersicht. Durch hohe und rasch entwickelte Temperatur wird 1) die Steinkohle in Retorten in Koks und Rohgas, ein Gemenge von Dämpfen (Theer, Wasser) und nicht verflüssigbaren Gasen zerlegt. Die dabei bisher nachgewiesenen Producte veranschaulicht folgende Uebersicht (nach Wagner). (S. die eingelegte Tabelle.) Das Cyan ist unter dem Einfluss der hohen Temperatur aus Ammoniak und Kohle, das Rhodan aus der weiteren Reaction zwischen Ammonhydrosulfid und Ammoncyanid entstanden. Ist die Temperatur zu hoch, so bildet sich unter Abscheidung von Kohle (Retortengraphit) hauptsächlich Wasserstoff neben dem unter allen Umständen entstehenden Kohlenoxyd. Es gelangt dann nur wenig Kohlenstoff in die Flamme, dieselbe hört daher auf zu leuchten. — Aus dem Rohgas werden 2) die Theerdämpfe durch Abkühlung mittelst Luft, oft auch mittelst Wasser, welches die Leitungsröhren der Dämpfe und Gase umgiebt, verdichtet und abgeschieden; von den verunreinigenden Gasen entfernt man 3) Ammoniak, Ammonsalze und Kohlensäureanhydrid durch innige Berührung mit Wasser, welches sie löst, das Kohlensäureanhydrid mitunter auch, wenn seine möglichst vollständige Beseitigung verlangt wird, durch Behandlung des Gases mit Kalk [dieselbe gelingt aber nicht ganz]; 4) der Schwefelwasserstoff wird vollständig durch Eisen- oder Manganoxyd (Laming'sche Masse), welche das Gas in dünnen Schichten durchdringen muss, fortgenommen:
$Fe_2O_3 + 3H_2S = Fe_2S_3$ [wohl richtiger $2FeS + S$] $+ 3H_2O$.
Werden Hydroxyde wie Raseneisenstein (in der Regel) verwandt, so verläuft die Entschwefelung leichter und vollständiger.
$Fe_2O(OH)_4 + 3H_2S = Fe_2S_3$ [wohl richtig. $2FeS + S$] $+ 5H_2O$.
Da dies Schwefeleisen die Eigenschaft besitzt, an der Luft ausgebreitet sich unter Abscheidung von Schwefel wieder in Eisenhydroxyd zu verwandeln: 1) $Fe_2S_3 + O_4 = S + 2SO_2 . O_2Fe$.
2) $6SO_2 . O_2Fe + 3O + 3H_2O = 2(SO_2O_2)_3Fe_2 + 2Fe(OH)_3$
[das Eisensulfat zerlegt sich in bekannter Weise weiter], so kann dieselbe Menge, wenn man nur den Schwefel von Zeit zu Zeit aus ihr entfernt, immer wieder benutzt werden. — Nach längerem Gebrauch sammelt sich in der Masse auch Ammoncarbonat, -sulfat, -cyanid und -rhodanid an, welche in den dafür bestimmten Reinigungsapparaten nicht vollständig aufgenommen waren.

Hat

De

B

ridin
ilin (
olin
tidin
llidin
akolin
rvolin
ridin
rindin
bidin
ridin



Die Verarbeitung der erschöpften Reinigungsmasse auf Schwefel, Ammonrhodanid und -cyanid ist erst im Begriff, Eingang zu finden. Meistens verbrennt man einfach den Schwefel. Bei sehr grossem Betriebe, z. B. in Berlin, wird die Masse wie Schwefelkies zur Erzeugung von Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation geröstet und dadurch für den Wiedereintritt in den Reiniger zubereitet (regenerirt). In London konnte man auf diese Weise jährlich mehr als 25,000 T. Schwefelsäure gewinnen. Der Schwefel wird auch wohl abdestillirt. Man gewinnt so 30 Proc. und nebenbei etwa 20 Proc des vorhandenen Ammonsulfates. Zur Gewinnung des als Ammoncyanid, leider mehr noch als Rhodanid in der Reinigungsmasse vorhandenen Cyans verfährt man auch wohl (seltener, weil das Verfahren zu theuer ist) in folgender Weise: Das Material wird, um das Ammonsulfat zu gewinnen, ausgelaugt, der Rückstand darauf in der Wärme mit Kalk behandelt, wodurch sich Eisencalciumcyanid bildet, welches man dann mit Wasser auswascht, dabei gehen auch Rhodanverbindungen in Lösung. Durch Zusatz von Kaliumsulfat zu der Lauge wird Blutlaugensalz, durch einen solchen von Salzsäure und Eisensulfat Berliner Blau erzeugt. Den ausgelaugten Rückstand, welcher noch die (ganze?) Schwefelmenge enthält, verarbeitet man wie oben auf diesen, zieht ihn mitunter auch durch schwere Steinkohlentheeröle in der Wärme aus und gewinnt ihn nachher aus dieser Lösung durch Krystallisation. Neuerdings soll das Eisenoxyd in den Reinigern mit Ferrosulfat (Eisenvitriol) angefeuchtet werden. Der wässrige Auszug der erschöpften Masse liefert dann, mit etwas Schwefelsäure versetzt, beim Eindampfen Ammonsulfat. Der Rückstand wird darauf mit Schwefelsäure gekocht, wobei Ferrosulfat (auslaugbar) entsteht und Schwefel zurückbleibt. Das Ferrosulfat gelangt wieder in den Reiniger und wird hier durch das Ammoniak in sich höher oxydirendes Eisenhydroxydul und Ammonsulfat zerlegt.

Man muss das Gas rasch der hohen Temperatur in den Retorten entziehen, sonst werden fast ausschliesslich Benzolverbindungen gebildet und es wird noch mehr Kohlenstoff wie schon ohnehin in für den Betrieb höchst störender Weise als sog. Retortengraphit in den Retorten abgeschieden. Ferner muss der in Folge des Widerstandes der verschiedenen Reinigungsmittel auf dem Gase lastende Druck überwunden werden, weil es sonst schwach verschlossene oder undichte Stellen in den Retorten erweitern und durchdringen würde. Man saugt daher das Gas wie bei der Destillation der Schweelkohle aus den Retorten fort. Die Ausbeute wird dadurch um 5 — 10 Proc. erhöht.

Da die Wirkung des im Leuchtgas enthaltenen Benzols durch billigere kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe, die man bei der Theerfabrikation, Petroleumraffinirung u. a. als Nebenproduct gewinnt, ersetzt werden kann, so ist vorgeschlagen worden, durch starke Abkühlung des Gases das Benzol zu verdichten und zu gewinnen,

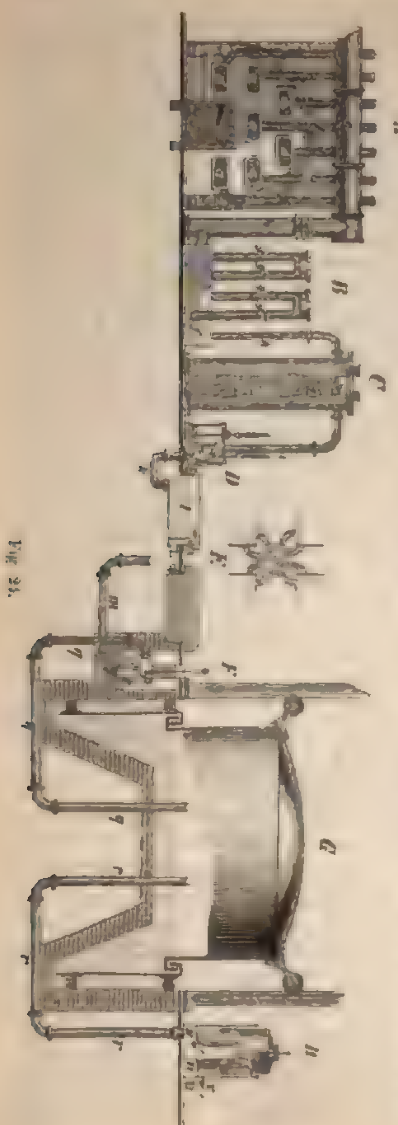


Fig. 24.

das Gas darauf aber durch Sättigung mit jenen billigeren Kohlenwasserstoffen zu entschädigen.

Ausbeute: Die in der Steinkohle befindlichen 78 Proc. Kohlenstoff, 4 Proc. Wasserstoff, 1 Proc. Stickstoff, 0,8 Proc. Schwefel, 10 Proc. Wasser, 5 Proc. Asche geben 25—30 Proc. Leuchtgas, Theer und Ammoniakwasser (Ammoncarbonat, -cyanid und -hydrosulfid), 70—75 Proc. Koks, 5—20 Proc. Verlust (Wagner).

Ausführung (s. Fig. 24). 1) Die Retorten (a), von mehr ovalem als kreisrundem Querschnitt (um dem Feuer eine grössere Oberfläche zu bieten) werden, weil Gusseisen sich rasch abnutzt, jetzt meistens aus Chamotte- oder ähnlichen feuerfesten Thonmassen, der Verschluss wird immer aus Eisen gefertigt. Sie liegen zu 5—8 (mitunter auch weniger) so in einem Ofen (A), dass die Feuerung alle umzieht und möglichst gleichmässig umspielt. Man erhitzt sie mit Koks (bei der Fabrikation selbst gewonnen), neuerdings auch wohl erfolgreich mit Generatorgasen (Muller und Eichelbrenner, Paris) auf 900—1200° C. d. h. Kirschroth- bis Orangegluth. Die vereinzelt angewandte Regenerativfeuerung ist nur für den grössten Betrieb geeignet]. Das „Laden" der Retorten

geschieht der Reihe nach und zwar, um Gasverlust möglichst zu vermeiden, sehr rasch. Häufig wird eine lange, die ganze Ladung fassende Schaufel rasch in die Retorte geschoben, umgedreht und ebenso rasch wieder herausgezogen. Neuerdings sind dazu eigene Maschinen construirt. Die Retorten werden etwa halb gefüllt und rasch geschlossen. Sofort entwickelt sich Gas. Nach 5–6 Stunden ist je eine Destillation beendet. Letzthin sind auch (in Stralsund) den stehenden Braunkohlencylindern Fig. 6, S. 10 ähnliche Apparate zur Destillation verwandt. 2) Die vertikalen Röhren (b), welche die Destillationsproducte aus den Retorten wegführen, tauchen in ein zweites horizontales Sammelrohr (Hydraulik c), indem sich die am schwersten flüchtigen Bestandtheile (Theer) verdichten und dadurch zugleich einen hydraulischen Verschluss für die gasförmigen bilden. Diese letzteren passiren, um den noch nicht verdichteten Theer und eine grosse Menge der in Wasserdampf gelösten Ammonsalze mit diesen abzusetzen, lange Vertikalröhren (Condensatoren B g. g. g' u. s. w.) häufig von ringförmigem Querschnitt, so dass das zwischen den beiden den Ring bildenden Wandungen hinziehende Gas von aussen und innen gekühlt wird. Mitunter rieselt, um die Abkühlung zu erhöhen, an jenen Röhren Wasser herab. Sie selbst stehen mit ihrem unteren Ende in der Regel in Wasser (f), so dass das Gas sich immer durch dieses Bahn brechen und dabei kühlen muss. 3) Um es zur Abgabe alles noch nicht condensirten Theers und zur Absorption der Ammonsalze in innige Berührung mit Wasser zu bringen, führt man das Gas in Koksthürmen oder ähnlichen, eine grosse Wasseroberfläche bietenden Apparaten C („Scrubber“ von to scrub oder „Wäscher“, s. S. 13) empor und demnach dem in diesen herabsickernden Wasser entgegen. [In England entfernt man das Ammoniak dadurch, dass man dem Gase nur kleine Mengen aber sehr kalten und höchst fein vertheilten Wassers entgegenführt.] 4) Die („trockenen“) Reiniger, namentlich für Schwefelwasserstoff (E), bestehen aus mehreren, in der Regel 4 Behältern, welche etagenförmig (5—6 Etagen) mit hürdenartig durchbrochenen Böden (l) ausgesetzt sind. Auf denselben wird die Reinigungsmasse, in der Regel (der Billigkeit wegen) Raseneisenstein, welcher, um ihn locker zu machen, mit Sägespähnen vermischt ist, ausgebreitet. Das Gas hat diese Schichten zu durchwandern. Von den Behältern wird zur Zeit stets einer ausgeräumt und neu beschickt, während das Gas die drei andern systematisch, d. h. in der Reihenfolge durchzieht, dass es zunächst zu der erschöpften Masse, zuletzt zu der frischen kommt. Eine sinnreiche Ventileinrichtung gestattet, die Gase jedes Mal den angezeigten Weg zu führen. Zwischen je 2 Regenerationen passiren die Masse 1500 Cm. Gas. Sie wird zur Wiederbelebung auf eine luftige Tenne ausgebreitet und öfter umgeschaufelt. — In neuerer Zeit hat man versucht, die Regenerirung in den Kasten selbst vorzunehmen. Mit Hülfe des Körting'schen Gebläses (s. u.) wird Luft durch den grade ausgeschalteten, d. h. mit neu zu regenerirender Masse gefüllten Behälter gesogen oder gedrückt. Seit Kurzem soll in England ein grosser Theil des Schwefelwasserstoffs und Kohlensäureanhydrids schon vor dem Eintritt des Gases in die trockenen Reiniger dadurch beseitigt werden, dass man dasselbe

mit Ammoniak wascht. Dieses letztere wird durch Erbitzung des im Scrubber erhaltenen Ammoniakwassers auf 60° C. gewonnen. Dabei entweichen alle drei in demselben vorherrschend vorhandenen (zum Theil miteinander verbundenen) Bestandtheile: Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensaureanhydrid. Ein diesen entgegengeführter, künstlicher Wasserregen verschluckt fast nur Ammoniak (NH_3), während die anderen beiden entweichen (?). In gleicher Weise kann das nachher mit Schwefelwasserstoff und Kohlensaureanhydrid wieder gesättigte Wasser für eine neue Benutzung regenerirt werden. — Da das Gas hartnäckig von Wasser begleitet wird, so sind an den Haupt- wie Nebenleitungen, welche dasselbe an den Ort des Verbrauchs führen, Wassersammler (Siphons) mit geeigneten Abflusseinrichtungen angebracht. — Von den Verunreinigungen des permanenten Gases beseitigt der Condensator etwa 0,6 Vol.-Proc., der Scrubber etwa 2,3 Vol.-Proc., die Lamingschen Reiniger 3,5 Vol.-Proc., der etwa vorhandene Kalkreiniger 2,2 Vol. Proc.

Die Exhaustoren (D) befinden sich gewöhnlich zwischen dem Scrubber und dem Hauptreiniger, sie saugen demnach das Gas aus den Retorten durch die Scrubber und drücken es dann durch die Reiniger in den Behälter. Sie ähneln in ihrer Construction entweder den Wasserpumpen, oder sind (oft) rotirender Art und werden durch Dampfkraft getrieben (Kolben- oder Flügelventilatoren); neuerdings haben besonders in kleineren und mittelgrossen Anstalten Dampfstrahlexhaustoren Eingang gefunden. Dieselben beruhen auf der Eigenschaft des Dampfes, beim Austritt aus einer engen Düsenoffnung in einen erweiterten Raum, flüssige Körper, namentlich elastisch-flüssige, mit sich zu reissen. Sie sind billiger als andere, nützen sich weniger ab, erfordern keine besondere Bedienung, führen aber noch Wasserdampf, der beim Consum Unbequemlichkeiten veranlasst, in das Gas ein.

Das Gas gelangt aus den Reinigern in den Gasbehälter (G), einer grossen Glocke aus Eisenblech (fälschlich „Gasometer" genannt), welche in einem nicht viel weitern, ausgemauerten Bassin mit Wasser schwimmt. Gegengewichte halten die Glocke schwebend, so dass sie durch das Gas, welches sich unter ihr ansammelt, leicht gehoben werden kann. Da in grossen Anstalten die Behälter zur Aufnahme der Glocken ausserordentlich tief sein mussten, so benutzt man dort sog. Teleskopgasometer (G), d. h. Glocken, die sich beim Ausströmen des Gases aus denselben wie ein Teleskop zusammen-, beim Eintreten von Gas aber umgekehrt auseinanderschieben und dabei emporsteigen. Die Verbindungen der einzelnen Ringe (man hat in der Regel deren zwei) sind hydraulisch. — Der Behälter pflegt mindestens um die Hälfte mehr zu fassen, als durchschnittlich in einem Tage verbraucht wird.

Der Exhaustor drückt das Gas in den Behälter, das Gewicht des letzteren befördert es dann weiter an den Ort des Verbrauchs. Da der Betrieb aber niemals ein ganz gleichmässiger ist, so würden alle Unregelmässigkeiten, welche sich durch Druckschwankungen bemerklich machen, in jeder einzelnen Flamme zum Ausdruck kommen. Dies verhindert der Regulator H, ein dem grossen Gasbehälter nachgebildeter kleiner, 0,5 bis 1,0 M. hoher, welcher zwischen

jenem und der Leitung eingeschaltet ist. Die Oeffnung des Rohres, durch welches das Gas unter die Glocke tritt, kann durch ein Ventil (t) mehr oder weniger geschlossen werden. Dies Ventil (t) ist mit der Glocke fest verbunden, so dass ein Niedersinken der letzteren die Eintrittsöffnung und damit den Zufluss des Gases vergrossert, ein Emporsteigen umgekehrt beide verkleinert. Dringen daher plötzlich grosse Mengen von Gas ein, so wird die Glocke gehoben, dadurch aber die Eintrittsöffnung verkleinert und so der vergrosserten Gaszufuhr ein entsprechendes Gegengewicht gesetzt. Lasst umgekehrt der Gaszufluss plotzlich nach, so wird durch das Sinken der Glocke die Austrittsöffnung für das Gas vergrössert und so die durch die Abnahme der Zuflussgeschwindigkeit gefährdete Gleichmassigkeit des Abflusses aufrecht erhalten. — Aehnliche Regulatoren werden auch wohl zum Ausschluss jeder Druckstorung in den einzelnen Consumstatten (Häusern), ja selbst an den einzelnen Brennern angebracht. Man ersetzt dann den Glocken- durch einen Membranregulator. Vor seinem Fortgange aus der Anstalt wird das Gas noch gemessen (s. S. 101). Die Verschlüsse sind in den meisten Fallen, um luftdicht zu sein, hydraulisch (F, Fig. 24). Durch Emporheben der Glocke p wird die Verbindung zwischen m und q hergestellt, durch Niederlassen derselben unterbrochen.

10) Gewinnung von Leuchtgas aus Holz.

(Nur in beschränktem Umfang betrieben.)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Leuchtgas, ähnlich dem aus Steinkohle gewonnenen, nur kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe enthaltend und daher leuchtender als dieses. Es wird in gleicher Weise verwendet. **Nebenproducte.** Essig (½ Proc.), Theer (2 Proc.), Holzkohle (20 Proc.). [Gewinnung der letzteren als Hauptproducte s. S. 75].

Rohstoff. Womöglich harzreiche Hölzer; daher am besten Fichten- (Tannen-) Holz. Man verwendet auch das von Linden und Weiden.

Fabrikation. Dieselbe ist in Wesen und Ausführung der aus Steinkohle ganz analog, nur bedarf das Rohgas keiner Reinigung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak, sondern allein einer solchen von Kohlensäureanhydrid (durch Kalk). Ferner muss, weil die bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Gase (s. S. 76) zunächst kohlenstoffarm und daher wenig leuchtend sind, zur Erhöhung der Leuchtkraft der Kohlenstoff in ihnen angereichert werden. Dies geschieht durch Abspaltung von Wasserstoff mittelst Wärme. Man erhitzt das gebildete Gas unmittelbar bei

seiner Entstehung in den Retorten, beschickt diese deshalb nur bis zu einem Drittel ihres Volums. Ausbeute: 50 Kg. in eine Retorte geladenen, vorgewärmten Holzes liefern in 1½ Stunden 16 Cm. Gas, bestehend aus 7 Proc. schweren Kohlenwasserstoffen, 15 Proc. Wasserstoff, 11 Proc. Methan, 26 Proc. Kohlensäureanhydrid, 41 Proc. Kohlenoxyd.

Chemische Aufsicht. (s. S. 101 ff.)

b) Gewinnung von Leuchtgas aus anderen Stoffen.

Allgemeines.

Leuchtgas wird aus anderem Rohstoff als Steinkohle (und Holz), da solcher stets theurer ist als diese, nur dargestellt, wenn der Bedarf ein verhältnissmässig kleiner ist und daher Einfachheit des Betriebes gestattet (für einzelne Fabriken, Laboratorien u. dergl.); wenn ein concentrirtes, wenig Raum einnehmendes Gas (z. B. für Eisenbahnwaggons) verlangt wird; oder wenn ein sonstiger Rohstoff (z. B. Suintergas oder bei der Destillation von Knochen gebildetes Gas) grade billig zur Verfügung steht. In den beiden ersten Fällen destillirt (Hirzels Gas) oder verflüchtigt man (Luftgas) meist kohlenwasserstoffhaltige Abfälle aus den Theerindustrien.

Luftgas ist das am bequemsten und leichtesten darstellbare Leuchtgas, erheischt wenig Raum, wenig Bedienung, keine Feuerung; aber auch das theuerste, es kann nicht weit fortgeleitet werden.

Die Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser zur Leuchtgaserzeugung (Wassergas) ist bisher nur versuchsweise ausgeführt. Ausbeute und Leuchtkraft des Wassergases sind grösser als bei dem aus Steinkohlen. Man braucht dasselbe ausser von Kohlensäureanhydrid nicht zu reinigen und der Betrieb lässt sich leicht in jeder Gasanstalt einführen. Aber wegen der Schwierigkeit, den Verlauf der Zersetzung (s. u.) stets regelmässig und gleichmässig zu erhalten, wegen des hohen Verbrauches an Brennstoff und wegen der Leichtigkeit, mit der Wasserstoffgas durch die Rohren diffundirt, ist der Betrieb überall wieder eingestellt.

11) Gewinnung von Leuchtgas aus kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen.

Erzeugnisse und Verwendung. Leuchtgas von hoher Leuchtkraft. Es besteht vorzugsweise aus Aethylen, enthält

überhaupt fünfmal soviel Kohlenstoff als das aus Steinkohlen dargestellte, ist daher weniger zum Heizen als zum Leuchten geeignet. Es bedarf keinerlei Reinigung und ist höchst bequem, fast selbstthätig zu gewinnen.

Rohstoff. Oelförmige, kohlenwasserstoffreiche Rückstände und Abfälle von der Theerverarbeitung und Petroleumraffinirung, ferner Schieferöl, mitunter Petroleum selbst.

Fabrikation (besonders von Hirzel und Riedinger eingeführt). Der Rohstoff wird durch ein Uhrwerk, welches jede Stunde aufgezogen werden muss, langsam in rothglühende, liegende, neuerdings auch stehende Retorten, die, um eine grosse Oberfläche darzubieten, mit porösem, feuerfestem Material gefüllt sind, eingespritzt. In einer Stunde werden etwa 6—7 Cm. Gas erzeugt. — In neuerer Zeit hat man der Theerbildung bei dem Processe dadurch erfolgreich entgegengewirkt und die Ausbeute um 30—40 Proc. erhöht, dass man die Vergasung der Oele in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas (aus Wasser und Eisen entwickelt) vornimmt.

12) Gewinnung von Leuchtgas mit Zuhülfenahme der Luft (Luftgas).

Erzeugnisse und Verwendung. Leuchtgas, d. h. hier Luft, welche in der Wärme mit leichten Theerölen oder anderen niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen gesättigt und dadurch brennbar und leuchtend gemacht wurde.

Rohstoff. Niedrig siedende Kohlenwasserstoffe (Gasolin u. A.)

Fabrikation. Von Wasserdampf und Kohlensäure in bekannter Weise befreite Luft wird mittelst eines Uhrwerks durch den Kohlenwasserstoff, welcher von einem Flämmchen fortwährend warm gehalten wird, getrieben und so mit diesem gesättigt.

In der neuen Excelsior-Gasmaschine (von Fogarty, New-York) lässt man aus einem unterirdischen, mit Gasolin gefüllten und unter erhöhtem Luftdruck stehenden Reservoire so lange Gasolin in die durch ein Gasflämmchen schwach erwärmte, kleine Retorte treten, bis der Gasdruck in dieser gleich dem Druck im Reservoir ist und daher der Zufluss von selbst aufhört. Der Zu- und Abfluss des Gases aus der Retorte nach den Brennern wird auch selbstthätig und zwar durch den kleinen Behälter, der dasselbe sammelt (eine Gasglocke), regulirt. Diese sinkt nämlich in dem Maasse als Gas

aus ihr ausströmt und verbrannt wird und öffnet unten, an der tiefsten Stelle angekommen, selbst den Hahn, der sie mit der Retorte in Verbindung setzt. Dadurch dringt wieder Gas in die Glocke ein, der Druck in der Retorte wird vermindert, es gelangt daher auch gleichzeitig Gasolin in die letztere. Indem die Glocke nun durch das eintretende Gas wieder gehoben wird, schliesst sie dabei auch wieder den Hahn, d. h. sie unterbricht die Verbindung mit der Resorte, dadurch mittelbar auch den Zufluss vom Reservoir zur Retorte und zwar so lange, bis sie durch Mangel an Gas, nämlich wenn dasselbe verbrannt ist, wieder niedersinkt, den Hahn von neuem öffnet und so die Gasentwickelung wiederum veranlasst.

13) Gewinnung von Leuchtgas aus fettsäurehaltigen Abfällen (Suinter).

Erzeugnisse und Verwendung. Dem aus kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen bereiteten Leuchtgase ähnliches, kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gas (Suintergas).

Rohstoff. Eine schieferartige, mit dem Messer leicht schneidbare Masse, bestehend aus den getrockneten Kalkseifen (Suinter), welche aus den letzten fettsäurehaltigen Laugen der Schafwollewaschwässer (wenn mit Seife gewaschen wurde) oder aus den Abfallflüssigkeiten der Tuchfabriken (Walkwässer) durch Fällung mit Kalkmilch gewonnen werden. Die Suinter in der Gegend von Aachen enthalten etwa: 66 Proc. Fettsäure, 21 Proc. Kalk, Eisenoxyd und Wasser, 6—16 Proc. Haare, Schmutz und Farbstoff. Sie werden zu 9 M. für 50 Kg. an Gasfabriken verkauft.

Die Zersetzung solcher Abfallwässer ist, weil dieselben sonst nach einiger Zeit schädliche Gase entwickeln, aus Gesundheitsrücksichten gesetzlich vorgeschrieben. Bislang geschah dieselbe meistens in unöconomischer Weise durch Schwefelsäure. Das schmutzige, dabei sich abscheidende Stearin konnte nur durch Destillation in dazu besonders angelegten Fabriken gereinigt werden. Gegenwärtig ist das billigere Verfahren, die Fällung mit Kalkmilch, im Begriff, sich einzuführen.

Fabrikation. Gleicht dem Wesen nach der aus kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen. — Mitunter werden die Suinter auch mit Steinkohle gemischt destillirt. Man gewinnt dann ein besonders reines Rohgas, weil der Kalk der Suinter zugleich den Schwefel des Schwefelwasserstoffs aus den Steinkohlen bindet. — Ausbeute. Eine Spinnerei kann um die Hälfte mehr Suinter bezhgw. Gas gewinnen als sie zu ihrer Beleuchtung bedarf.

14) Leuchtgasgewinnung aus Wasser.

(Wasserstoff, Wassergas.)

[Nicht im Betrieb.]

Erzeugnisse und Verwendung. Wasserstoffgas, welches mit dampfförmigen Kohlenwasserstoffen gesättigt ist oder beim Ausströmen aus den Brennern feste Körper (z. B. Platincylinder) glühend und dadurch leuchtend macht. Bei letzterem Verfahren wird ein so helles und reines Licht (Gillard's Platingas) erhalten, dass man es ohne Glascylinder, wodurch wegen der Lichtabsorption des Glases 22 Proc. erspart werden, eine Zeit lang in der Silberwaarenfabrik von Christoffle & Co., in der zur Schonung des Silbers sehr reines, von Schwefelwasserstoff freies Gas erforderlich ist, gebrannt hat.

Rohstoff. 1) Holzkohle oder Koks, 2) Wasserdampf und erforderlichenfalls 3) bituminöse Stoffe, wie Boghead-, Schieferkohle, Schieferöl und A., welche kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe liefern.

Fabrikation. Durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Holzkohlen oder Koks wird in Retorten zunächst Wasserstoffgas, welches ja die grösste Verbrennungswärme besitzt, erzeugt, [vielleicht: 1) $C + H_2O = H_2 + CO$; bei höherer Temperatur 2) $CO + H_2O = H_2 + CO_2$]. Dies wird dann, nachdem es durch Kalk oder öconomischer, um Mononatriumcarbonat als Nebenproduct zu gewinnen, durch Aetznatron von Kohlensäure gereinigt war, entweder dadurch leuchtend gemacht, dass man es mit kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen sättigt (carburirt) oder dass man durch dasselbe bei seinem Austritt aus den Brennern feste Körper, in der Regel Platincylinder, zum Erglühen bringen lässt (Gillard's Platingas).

Ein Gasofen mit 6 Retorten verzehrte (Wagner) in 24 Stunden 100 Kg. Holzkohlen, 6 Hektoliter Steinkohlen zum Heizen, 1231 Kg. Schieferöl zur Carburirung und lieferte 24000 – 28600 Hektol. Leuchtgas. Später verfuhr man oeconomischer, ersparte den Dampfkessel dadurch, dass man ein geeignetes, Wasser abgebendes Hydroxyd (Natrium-, Calcium-, Bariumhydroxyd) mit Anthracit auf Rothgluth erhitzte; z. B. $C + Ca(OH)_2 + H_2O = CO.O_2.Ca + 2H_2$. Nach etwa 15 Minuten wurde durch Leiten von Dampf über die erhitzte Masse der Kalk regenerirt. Erst nach 3 Wochen war Anthracitnachgabe erforderlich. — Schaffer & Walcker vereinigten die Wasserstofferzeugung und Carburirung, indem sie Wasserdampf in

mit Schieferkohle oder dergl. gefüllte und auf Rothgluth erhitzte Retorten leiteten.

Anhang. Fabrikation von Sauerstoff.

Erzeugnisse und Verwendung. Sauerstoff. — Derselbe wird 1) anstatt des mit Stickstoff verdünnten (atmosphärische Luft) zur Erzielung der höchsten Wärme- und Lichteffecte benutzt. [Verbrennung von Wasserstoff unter Zuströmen von Sauerstoff: Knallgasgebläse, z. B. in der Platinindustrie angewendet; Drummond'sches Licht; Verbrennung von Leuchtgas im Sauerstoffstrom, wobei man die beiden Gase aus getrennten, aber durch ein und denselben Hahn regulirbaren Zuflussröhren in den Brenner führt.] Auch für metallurgische Zwecke ist die Anwendung reinen Sauerstoffgases (zur Verbrennung von Kohlenstoff) in Aussicht genommen.

Eine billige Darstellung von Sauerstoff würde eine bessere Ausbeutung alles in der Technik verwandten Kohlenstoffs und Wasserstoffs gestatten, die seither angewandten Methoden liefern aber noch ein zu theures Product, auch erfordert die Verwendungsart des Sauerstoffs (doppelte Leitung und complicirte Regulirvorrichtung beim Gebrauche für Gasverbrennung) meist zu kostspielige Anlagen.

2) Nur wenig Sauerstoff wird zur Fabrikation von Ozon verwandt.

Statistik. In Wien kosten 10 Cm. Sauerstoff etwa 23 M.; in New-York werden täglich 850 Cm. producirt und in eisernen Cylindern unter einem Druck von 20—30 Atmosphären comprimirt.

Fabrikation. 1) Das *Verfahren von Tessié du Motay* gründet sich auf das Verhalten des Mangansuperoxyds und Alkalihydroxyds, unter geeigneten Bedingungen der Atmosphäre Sauerstoff zu entziehen und diesen nachher beim Glühen im Dampfstrome wieder abzugeben. Wird Mangansuperoxyd nämlich mit Natriumhydroxyd unter Luftzutritt erhitzt, so nimmt es Sauerstoff aus der Luft unter Bildung von Natriummanganat auf: $MnO_2 + 2 NaOH + O = MnO_2(ONa)_2 + H_2O$. Mit Wasserdampf zerlegt sich das Manganat rückwärts wieder in Mangansesquioxyd, Natriumhydroxyd und freien Sauerstoff, der auf diese Weise gewonnen wird: $2 MnO_2(ONa)_2 + 2 H_2O = 3 O + Mn_2O_3 + 4 NaOH$. Das Sesquioxyd liefert, mit Natriumhydroxyd bei Luftzutritt geglüht gerade wie das ursprünglich angewandte Superoxyd wieder Manganat: $Mn_2O_3 + 4 NaOH + O_3 = 2 MnO_2(ONa)_2 + 2 H_2O$. Der Process kann daher beliebig oft wiederholt werden.

Das Verfahren wird in Comines bei Lille, Pantin bei Paris, Brüssel, Wien und Newyork ausgeführt. Ausbeute: 90 Proc. — In Comines werden in 5 Retorten mit 600 Kg. Kohle täglich 14 Cm. Sauerstoff erzeugt. Zunächst trocknet man Braunstein (1 Mol.) und Aetznatron (2 Mol.) unter Zusatz von Kupferoxyd ($^1/_5$ Mol.) ein, um das Schmelzen zu hindern und die Masse porös zu halten, erhitzt darauf dieselbe in horizontalen, gusseisernen Retorten (zu 300—400 Kg.), die durch einen der Axe parallelen Rost in 2 ungleiche Abtheilungen geschieden sind, auf 450° C. Durch ein Siebrohr wird die durch Leitung über Kalk von Kohlensäure befreite Luft 300° C. warm von oben in die Retorten eingeblasen (für 1 Vol. erforderlichen Sauerstoffs 10 Vol. Luft). Ein Hahn oder eine selbstthätige Umschaltung unterbricht nach etwa 5 Minuten den Eintritt der Luft und führt Wasserdampf mit einem Druck von $^2/_4$ Atmosphären ein. Dadurch vollzieht sich die zweite Phase, die Abscheidung des Sauerstoffs, der in Condensatoren durch einen feinen Regen kalten Wassers von Dampf befreit wird und in den Gasbehälter gelangt. So wird alle 5 Minuten umgeschaltet, bis nach circa 6 Stunden die fortschreitende Abnahme der Sauerstoffentwickelung eine längere Regeneration (1 Stunde lang) erheischt. Die Ausbeute wird durch Pyrogallol controlirt.

2) Die (weniger ergiebige) *Methode von Mallet* beruht darauf, dass Wasser aus der atmosphärischen Luft mehr Sauerstoff als Stickstoff löst. — Der Absorptionscoëfficient des Stickstoffs ist 0,025, der des Sauerstoffs 0,046. Mit dem Volumverhältniss der beiden Gase in der Atmosphäre multiplicirt, ergiebt dies für Stickstoff 0,0197, für Sauerstoff 0,0097. Presst man anhaltend Luft durch eine gegebene Wassermenge und gewinnt dann das von dem Wasser absorbirte Gasgemenge, indem man nun umgekehrt die Luft über dem Wasser verdünnt, so hat das austretende Gemenge schon das Verhältniss 0,525 Stickstoff und 0,475 Sauerstoff. Durch (in der Regel) fünfmalige Wiederholung erzielt man das Verhältniss von 0,15 Stickstoff und 0,85 Sauerstoff, durch achtmalige reichert man den Sauerstoffgehalt auf 97 Proc. an.

In den ersten von einer Reihe starker, eiserner Wasserbehälter, die durch Saug- und Druckpumpen mit einander in Verbindung stehen, wird mit einem Druck von 5 Atmosphären Luft eingepresst und darauf der Stickstoff und die überschüssige Luft durch Oeffnen eines Hahnes entfernt. Die absorbirte Luft nimmt man alsdann mittelst einer Saugpumpe aus diesem Gefässe wieder fort, presst sie in das zweite, in dem eine weitere Sauerstoffanreicherung erzielt wird, darauf in das dritte und so fort. Bei Anwendung von 4 Gefässen dauert eine Operation 5 Minuten. Fasst das erste 10, das letzte 5 Cm., so werden in 24 Stunden 168 Cm. Sauerstoff von 75 Proc. gewonnen.

III. Trockene Destillation thierischer Stoffe.

A. Destillation stickstoffreicher thierischer Abfälle.

1) Fabrikation von gelbem Blutlaugensalz.

Fortschritte in der Fabrikation von blauen Farbstoffen (Ultramarin, Anilin, Indigo), welche das Berliner Blau, zu dessen Darstellung Blutlaugensalz fast ausschliesslich gewonnen wird, verdrangen, und gesteigerte Nachfrage nach dem wichtigsten Rohstoff, den stickstoffreichen Abfällen durch die Landwirthschaft, haben die Industrie eingeschrankt.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Gelbes Blutlaugensalz, Blausalz, Kaliumeisencyanür, Ferrocyankalium ($K_4 Fe Cy_6, 3 H_2O$) kommt in langen, blassgelb gefärbten Krystallstöcken in den Handel. Es wird (am ausgedehntesten) zur Darstellung von Berlinerblau als Deck- und Zeugfarbe, zur Fabrikation von Cyankalium (Kaliumcyanid), zu der von rothem Blutlaugensalz, ferner zur oberflächlichen Verstählung, zur Darstellung einiger Sorten von Schiess- und Sprengpulver (s. d.) u. A. verwandt. — [Gelbes Blutlaugensalz wird auch bei der Fabrikation von Pottasche aus Kaliumchlorid (s. d.) als Nebenproduct gewonnen. Bei der Sodafabrikation ist die Abscheidung der entsprechenden Natriumverbindung wegen deren Leichtlöslichkeit unmöglich.] **Nebenproducte.** Ammonsulfat und Laugerückstand, die „Schwärze“, mit 6 Proc. Kalium. Beide werden zum Düngen verwandt.

Rohstoff. 1) Stickstoffreiche Abfälle der organisirten Natur: Horn, Leder, Wolle, Klauen, Hufe, Haare, Häute mit durchschnittlich 16 Proc. Stickstoff. Wollschweiss mit 1 — 2 Proc. Kaliumcyanid, ungefähr 40 Proc. Kaliumcar-

bonat. 50 Proc. Kohlenwasserstoffen ist wegen der bei Anwendung desselben ermöglichten Ersparniss an Kaliumcarbonat und Heizstoff besonders empfehlenswerth. — Früher wurde ausschliesslich Blut verwandt (daher der Name). 2) Möglichst reine Pottasche. Sie muss namentlich frei von Kaliumsulfat sein, weil a) bevor dieses in Kaliumsulfid (s. unten) zersetzt ist, alles Kaliumcyanid zerstört wird, weil b) Kaliumsulfid die Gefässe sehr angreift (durch dieselben hindurchschwitzt), weil es c) leichtflüchtig ist, daher Alkaliverluste bedingt und d) in der ausgeschöpften Schmelze pyrophorisch wirkt, wodurch leicht Verbrennung von Cyan herbeigeführt wird. — 3) Eisen in Gestalt von Eisenfeile oder von Spatheisenstein.

Fabrikation *). **Uebersicht.** Die stickstoffreichen Stoffe werden 1), um den Stickstoff in ihnen anzureichern und den Schwefel grösstentheils zu entfernen, verkohlt, mitunter nur scharf getrocknet. [Dabei gewinnt man häufig das sich entwickelnde Ammoniak durch Aufnahme in Schwefelsäure als Sulfat.] Die Thierkohle wird darauf 2) mit Pottasche bei hoher Temperatur und Luftabschluss (damit kein Cyanat entstehe) in Reaction gesetzt. Man fügt dem Satze 8 bis 10 Proc. Eisen zu, weil solches stets an der Umsetzung theilnimmt und sonst dem eisernen Reactionsgefäss entzogen werden würde. [Dadurch sind statt zehn bis zwölf (wie früher) Tausende von Schmelzungen in einem Gefässe möglich.] Es entsteht zunächst vorwiegend Kaliumcyanid. Das vorhandene Eisen bewirkt einmal Zersetzung von Kaliumrhodanid, welches sich stets bei Gegenwart des aus den organischen Abfällen herrührenden Schwefels bildet ($KSCy + Fe = KCy + FeS$), ferner Reduction des etwa aus der Pottasche stammenden Kaliumsulfats zu Kaliumsulfid unter gleichzeitiger Bildung von Eisensulfür. — Die gewonnene Masse wird 3) ausgelaugt. Dabei setzt sich das Kaliumcyanid mit dem gebildeten Eisensulfür oder noch zugesetzten Eisenverbindungen in Kaliumeisencyanür und Kaliumsulfid um ($6\,KCy + FeS = K_4FeCy_6 + K_2S$). Das erstere wird durch Concentration und Krystallisation der Lauge gewonnen.

*) Ausführlich in Hoffmann's Bericht über die Fortschritte der chemischen Industrie.

Ausbeute: 8—16 Proc. von der Menge der angewandten stickstoffhaltigen Substanzen. Man kann statt des theuren Kaliumsalzes das billigere Natriumsalz nicht verwenden, weil das Natriumeisencyanür viel leichter löslich und daher schwieriger abzuscheiden ist, weil es viermal so viel Wasser enthält und leicht verwittert.

Ausführung. Früher wurde der Schmelzprocess zum möglichsten Fernhalten der Luft in birnförmigen, gusseisernen Kesseln vorgenommen, welche, um das stets dabei leidende (s. oben) Gefäss drehen und so längere Zeit verwenden zu können, schräg in der sie umspülenden Feuerung lagen. Jetzt arbeitet man meistens in Pfannen, welche die Sohle eines Flammofens bilden und schneidet den Zutritt von Sauerstoff zur schmelzenden Masse durch Verengung und Vertiefung der Feuerung (die Luft muss dann dicke Schichten von Brennstoff passiren) oder Verwendung von Generatorgasen ab. — Man bringt die Pottasche (125—150 Th. auf 100 Th. Thierkohle oder gleiche Theile von beiden) zur Rothgluth und trägt, um die Temperatur nicht herabzustimmen, vorgewärmte Abfälle in dieselbe ein, hält die Temperatur hoch, die Masse dünnflüssig und rührt um. Innerhalb 24 Stunden werden etwa 6 Schmelzen zu 100—250 Kg. gemacht. Die schwarzgraue Masse schöpft man mit eisernen Löffeln in eiserne Schalen und behandelt sie dann bei 60—80° C. zwölf bis vierundzwanzig Stunden lang, häufig noch unter Zusatz von Eisencarbonat (aus $FeCl_2 + CO.O_2Ca$) mit so viel Wasser, dass die Lauge (Blutlauge, Rohlauge) stark verdünnt ist (20—25° B.). Sie wird dann auf 32° B. eingedampft, worauf man beim Erkalten in einer ersten Krystallisation das „Rohsalz" gewinnt. Die davon fallende Mutterlauge liefert bei 40° B. „Schmiersalz". Dieses wird für sich umkrystallisirt, dadurch wieder „Rohsalz" gewonnen, welches man zusammen mit der Hauptmenge aus einer Lauge von 32° B. zur Abscheidung des Productes langsam (in 10—12 Tagen) krystallisiren lässt. Die letzte Lauge giebt, nachdem vorher der Schwefel der vorhandenen Schwefelverbindung als Eisensulfid ausgefällt ist, eingedampft das „Blaukali", welches, um namentlich das in ihm noch vorhandene Alkali zu verwerthen, beim nächsten Schmelzprocesse (auf 1 Theil Pottasche 2 Theile Blaukali) zugesetzt wird. Nur weil sich mit der Zeit im Blaukali sehr viel Kieselsäure ansammelt, muss es mitunter beseitigt werden. — Der Laugerückstand, die „Schwärze", beträgt ein Viertel bis ein Fünftel der Schmelze. Die abfallenden Laugen werden zum Auslaugen neuer Mengen von Schmelze verwandt (siehe nebenstehende Tabelle).

Chemische Aufsicht. Product. Der Gehalt an Kaliumeisencyanür im Blutlaugensalz wird dadurch bestimmt, dass man die mit Salzsäure versetzte Lösung mit Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung) bis zum Bleiben der rothen Färbung titrirt. [Die freigemachte Eisencyanürwasserstoffsäure wird in Eisencyanidwasserstoffsäure übergeführt.]

Uebersicht der Fabrikation.

Pottasche — Eisenfeilspähne — Stickstoffhaltige Abfälle

Stickstoffhaltige Abfälle: gedarrt oder verkohlt [das dabei sich entwickelnde Ammoniak wird in Schwefelsäure aufgenommen].

Thierkohle + Blaukali (von unten bei ×) + Pottasche + Eisenfeilspähne: geschmolzen

Schmelze: Kaliumcyanid, Eisensulfid, überschüssiges Alkali

ausgelaugt

- Rückstand: → Schwärze
- Lösung: Kaliumeisencyanür, Kaliumsulfid, überschüssiges Alkali
  - eingedampft auf 32° B.
  - Beim Erkalten
    - krystallisirt: Rohsalz
    - in Lösung: Kaliumeisencyanür, Kaliumsulfid, überschüssiges Alkali
      - eingedampft
      - Beim Erkalten
        - krystallisirt: Schmiersalz
          - umkrystallisirt
          - Rohsalz
        - in Lösung: Kaliumsulfid und überschüssiges Alkali.
          - Der Schwefel des Kaliumsulfids durch Eisen beseitigt
          - Lauge eingetrocknet
          - Blaukali (geht nach oben bei ×)

Rohsalz + Rohsalz: umkrystallisirt → gelbes Blutlaugensalz

Der Gehalt an fremden Bestandtheilen (Schwefelsäure u. A.) wird in bekannter Weise ermittelt. **Fabrikation:** wie das Product. Nur muss, um die Beeinflussung fremder Bestandtheile auszuschliessen, vor der Titrirung die Eisencyanürwasserstoffsäure erst als Berlinerblau gefällt und dadurch abgeschieden, dann wieder mit Alkali verbunden werden.

Vorschläge zur anderweitigen Darstellung von Blutlaugensalz. [Dieselben sind durch die Weitläufigkeit und Kostspieligkeit des allgemein angewandten Verfahrens, bei dem viel Kalium und Stickstoff verloren geht (nur 20 bis 25 Proc. des letzteren werden gewonnen), hervorgerufen.]

1) Gewinnung aus Schlempekohle und aus Gaswasser. In letzterem findet sich fast alles Cyan als Ammonrhodanid, welches technisch unbequem in eine Cyanverbindung überzuführen ist. Die Ausbeutung des bei der Steinkohlengasbereitung gebildeten Cyans wird erst möglich, wenn die Bildung jener Verbindung überhaupt vermieden wird. Dies ist dadurch zu erreichen, dass, wie neuerdings in England (s. Leuchtgasgewinnung), der die Bildung von Rhodan veranlassende Schwefelwasserstoff gleich beim Austritt des Gases aus den Retorten, bevor er auf das Ammoncyanid einwirken kann, auf nassem Wege beseitigt wird. Man fällt dann aus der Ammoncyanidlösung sofort durch Zusatz eines Eisensalzes Ammoneisencyanür. 2) Fleck's Vorschlag, statt der Thierstoffe Ammonsalze in die schmelzende Pottasche einzutragen, hat keinen Anklang gefunden. 3) Das Verfahren von Gélis schafft nur eine geeignete Quelle von Rhodan (wie sie das Gaswasser bietet): durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammonhydrosulfid wird Ammonschwefelkohlenstoff erhalten. Bei 100° C. mit Kaliumsulfid in Berührung gebracht, bildet diese Verbindung Kaliumrhodanid, Ammonhydrosulfid und Schwefelwasserstoff: $2 CS_2 . S(NH_4)_2 + K_2S = 2 CNSK + 2 SHNH_4 + 3 H_2S$. Ammonhydrosulfid und Schwefelwasserstoff destilliren ab, werden verdichtet, mit Ammoniak zusammengebracht und als Ammonhydrosulfid von neuem verwandt. Das Kaliumrhodanid setzt man mit Eisen bei Rothgluth zunächst in Kaliumcyanür und Eisensulfür um ($CySK + Fe = KCy + FeS$) und gewinnt daraus beim Auslaugen wie beim gewöhnlichen Verfahren Blutlaugensalz. — 4) Ebensowenig Eingang hat die Gewinnung von Cyan mit Hülfe des Stickstoffs der Atmosphäre durch Bindung des Cyans an Barium (s. Ammoniak) gefunden.

2) Fabrikation von rothem Blutlaugensalz.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Rothes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanid $K_6 Fe_2 Cy_{12}$ kommt in Gestalt blassroth gefärbter Krystalle in den Handel. Es wird

(in weit geringerem Umfange als das gelbe Blutlaugensalz) zum Blaufärben in der Kattundruckerei, als Aetz- (Reductions-) mittel zur Hervorbringung weisser Muster auf mit Indigo gefärbtem Zeuge, zur Nuancirung von Blauholz- und Rothholzfarben, in der Anilinfarbenfabrikation u. A. verwandt. **Nebenproduct.** Kaliumchlorid (s. d.).

Rohstoff. Gelbes Blutlaugensalz und Oxydationsmittel, meist Chlor.

Fabrikation. Uebersicht. Gelbes Salz wird in der Regel mittelst Chlor oxydirt: $2\,K_4FeCy_6 + Cl_2 = 2\,KCl + K_6Fe_2Cy_{12}$. Nach Schönbein oxydirt man durch Bleisuperoxyd.

Ausführung. Eine dünne Lösung (12° B.) des gelben Blutlaugensalzes wird mit Chlor (s. d.) so lange behandelt, bis kein Kaliumeisencyanür mehr vorhanden ist, bis also mit einer Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau gefärbt werden. Einen Ueberschuss muss man sorgfältig vermeiden, weil sonst weitere Zersetzung erfolgt. Die Lauge wird auf 27° B. eingedampft, worauf das Salz beim Erkalten krystallisirt. Aus der Mutterlauge scheidet sich bei weiterem Eindampfen Kaliumchlorid aus.

Wenzel entwickelt das Chlor aus Kaliumpyrochromat und Salzsäure und gewinnt dabei gleichzeitig Chromoxyd. — Rhien verwendet Chlorkalk in salzsaurer Lösung, will dadurch das Auswaschen eines Niederschlages vermeiden, die Ausführung bei gewöhnlicher Temperatur ermöglichen und eine bessere Ausbeute erzielen.

Chemische Aufsicht. Product. Die Bestimmung des Gehaltes an Kaliumeisencyanid wird auf die des gelben Salzes zurückgeführt. Man verwandelt das zu untersuchende Kaliumeisencyanid durch Behandlung mit Eisenvitriollösung und überschüssigem Alkali oder ein anderes Reductionsmittel in Kaliumeisencyanür und bestimmt dieses wie S. 122.

3) Fabrikation von Cyankalium.

Erzeugnisse und Verwendung. Cyankalium, Kaliumcyanid (KCy) kommt als weisses Pulver oder (häufig) geschmolzen in Stangenform mit einem wechselnden Gehalt an Cyanat und Natriumcyanid und -cyanat in den Handel. — Häufig wird absichtlich Kaliumnatriumcyanid (Cyansalz) dargestellt, weil dieses bei niedrigerer Temperatur entsteht und an der Luft weniger zersetzlich ist. Es wird 1) zum galvanischen Versilbern und Vergolden, 2) als Reductionsmittel in der Metallurgie, 3) in der Photographie, 4) in

neuester Zeit zur Darstellung einiger organischer Farbstoffe u. a. verwandt.

Rohstoff. Gelbes Blutlaugensalz und Pottasche bezhgw. Kaliumchlorid oder Soda.

Fabrikation. Uebersicht. Da sich das in der rohen Schmelze bei der Darstellung des gelben Blutlaugensalzes (s. o.) vorhandene Kaliumcyanid wegen seiner Leichtlöslichkeit und der Gegenwart der fremden Verbindungen nicht herausheben lässt, muss es aus dem Kaliumeisencyanür rückwärts dargestellt werden. Dies geschieht entweder (selten) in roher Weise durch blosses Erhitzen desselben im Tiegel, bis kein Stickstoff mehr entweicht, $K_4FeCy_6 = 4KCy + FeC_2 + 2N$, (dabei geht ein Drittel des Cyans verloren): oder (allgemein, Liebig) durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit Pottasche: $K_4FeCy_6 + CO.(OK)_2 = 6KCy + Fe + CO_2$; dabei wird stets etwas Kaliumcyanat gebildet. Ausbeute 80 Proc.

Ausführung. Das entwässerte Blutlaugensalz wird mit einem Viertel oder der Hälfte seines Gewichtes Pottasche zu einer dünnflüssigen Masse verschmolzen. Man setzt, um dies leichter zu erreichen, mitunter Chlorkalium oder Soda zu. Das Eisen scheidet sich dann unten im Tiegel ab. Die Schmelze kann abgegossen werden. Mitunter wird überhaupt statt Pottasche die billigere Soda verwandt; dann bildet sich nebenbei Natriumcyanid und etwas Natriumcyanat, welche für die meisten Verwendungen unschädlich sind.

Chemische Aufsicht. Product. Das Verfahren zur Prüfung auf den Gehalt an Kalium- bezhgw. Natriumcyanid beruht (Liebig) darauf, dass eine stark alkalische Alkalicyanidlösung mit Silbernitrat versetzt, so lange nicht gefällt wird, als sich noch leichtlösliches Alkalisilbercyanid bildet, d. h. so lange noch auf ein Molekül Silbercyanid ein Molekül Alkalicyanid vorhanden ist. Man titrirt daher die Lösung des zu untersuchenden Salzes mit Silbernitrat, bis eine Trübung entsteht.

B) Destillation der Knochen.

Fabrikation von Knochenkohle.

Erzeugnisse und Verwendung. Knochenkohle, Beinschwarz, Spodium kommt meistens in Gestalt grösserer oder kleinerer 3—10 Mm. langer, mattschwarzer Stückchen (gekörnt), selten in Pulverform in den Handel. Zusammen-

setzung: 10 Proc. Kohlenstoff, 84 Proc. Calciumphosphat, 6 Proc. Calciumcarbonat, durchschnittlich 8 Proc. (bis zu 10 Proc.) Wasser (und Kohlensäureanhydrid). Sie kommt bisweilen verfälscht mit erschöpfter, abgenutzter Thierkohle oder mit Thierkohle, wie sie in der Blutlaugensalzfabrikation verwandt wird, ferner mit Holzkohlenstaub, mit Eisenfeile, mit blauschwarzen Schieferarten vor. In weit höherem Maasse als vegetabilische Kohle besitzt sie die Eigenschaft, Luftarten in sich zu verdichten [darauf beruht auch ihr Gehalt an Kohlensäureanhydrid], organische (namentlich Farbstoffe) wie unorganische Verbindungen, besonders Kalk und Alkalisalze, aus Lösungen in sich aufzunehmen und daraus abzuscheiden. Durch Sättigung mit einer Substanz verliert sie nicht an Empfänglichkeit für eine andere. Diese Eigenschaften der Knochenkohle werden in ausgedehntem Maasse in der Zucker-, Paraffin-, Glycerin- und vielen anderen Industrien verwerthet. Sie hat ihrerzeit in der Rübenzuckerfabrikation einen Aufschwung dadurch hervorgebracht, dass man zuerst durch ihre Anwendung die die Krystallisation des Zuckersaftes und damit die Abscheidung des Zuckers verhindernden Bestandtheile beseitigen konnte. — Der Vorzug der Knochenkohle zum Entfärben, Entsalzen u. s. w. gegenüber der Holzkohle gründet sich darauf, dass erstere eine grössere Oberfläche darbietet. Die Knochenkohle stellt ein Labyrinth von zahlreichen, höchst feinen, aus Knochenerde bestehenden, mit Kohlenstoff ausgekleideten Canälen dar. Ein Cm. besitzt (statt wie in Würfelform 6 Qm.) 1000 Qm. Oberfläche. Erfahrungsmässig ist die entfärbende Kraft der Knochenkohle proportional ihrem Gehalte an Kohlenstoff. Zerstört man ihr aus den Calciumsalzen bestehendes Skelett durch Pulverisirung oder durch Ausziehen der Calciumsalze mittelst Salzsäure, so wird die Wirkungsfähigkeit erheblich beeinträchtigt. [Eine Reinigung der Knochenkohle mittelst Salzsäure ist jedoch erforderlich, wenn saure Flüssigkeiten mit ihr behandelt werden sollen.] Die mehrfach beobachteten chemischen (Salze zersetzenden) Wirkungen lassen sich nur auf chemisch wirksame Bestandtheile der Kochenkohle (Calciumverbindungen, verdichtetes Kohlensäureanhydrid) zurückführen. Nach Versuchen von Fr. Mayer, welcher fand, dass im Wasserstoffstrom erhitzte und dadurch von Kohlensäureanhydrid befreite Kohle ihr

Entkalkungsvermögen grösstentheils eingebüsst hatte, rührt das letztere von dem Kohlensäuregehalt der Knochenkohle her.

Knochenkohle wird auch zur Schuhwichsefabrikation und im erschöpften Zustande zur Superphosphatfabrikation benutzt.

Versuche, sie durch billigere Stoffe zu ersetzen (z. B. durch bituminösen Schiefer, Kelp, mit Leim getrankte, darauf getrocknete und geglühte Knochenasche u. A.) haben sich noch nicht allgemein bewährt.

Nebenproducte. 1) Knochenmehl; mitunter auch 2) Ammonsulfat, beide als Düngstoff verwandt; 3) Fett, geht in die Seifenfabrikation; 4) sog. stinkendes Thieröl (Franzosenöl) wird in den Apotheken (wenig) als Schmiermittel beim Vieh, auch wohl zum Verjagen von Ungeziefer verkauft.

Rohstoff. Möglichst fettfreie, harte Knochen. — Die Knochen enthalten durchschnittlich 54—56 Proc. Calciumphosphat, 12—13 Proc. Calciumcarbonat, 1—2 Proc. Magnesiumphosphat, 0,5—1,0 Proc. in Wasser lösliche Salze, 28—30 Proc. Knorpelsubstanz, 0,8—3 Proc. Fett.

Fabrikation. Uebersicht. 1) (Chemischer Theil.) Die organischen Bestandtheile (Fett und Knorpelsubstanz) werden aus den Knochen unter Zurücklassung von möglichst viel unverbundenem Kohlenstoff entfernt, darauf wird 2) (mechanischer Theil) das Product gekörnt. — Man beseitigt das Fett, um es gleichzeitig zu gewinnen, durch Kochen der Knochen mit Wasser, die Knorpelsubstanz durch trockene Destillation, wobei fein vertheilter Kohlenstoff zurückbleibt.

Die Knochen werden, wenn nöthig, in fettarme (harte) und fettreiche (weniger harte) sortirt, die letzteren durch Kochen mit Wasser, versuchsweise auch durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff entfettet (Ausbeute 6 Proc. Fett), dann, um sie für die Zerkleinerung zugänglich (mürbe) zu machen, mit überhitztem Wasserdampf behandelt; dies letztere aber nicht zu lange, um den Knochen keinen Leim und damit zuviel Kohlenstoff zu entziehen. Die fettreichen liefern nie eine so kohlenstoffreiche Kohle wie die fettarmen. Sie werden dann gedarrt, mit den fettarmen Knochen zerkleinert und durch Cylindersiebe in Körner verschiedener Grösse geschieden. Das dabei abfallende Mehl verwendet man für Düngungszwecke, indem es entweder als Knochenmehl oder nach weiterer Behandlung mit Schwefelsäure (s. Superphosphatfabrikation) als Knochenmehlsuperphosphat in den Handel gebracht wird. Die gekörnten Knochen werden (unter gesonderter Behandlung einer jeden Sorte) der trockenen Destillation unterworfen, wobei man die sich entwickelnden Dämpfe entweder zu Theer und Ammoncarbonat sich verdichten lässt, oder — und zwar zu Gunsten der Knochenkohlenqualität — auf die Gewinnung dieser Nebenproducte verzichtet, indem man die theerartigen Dämpfe aus den Fugen der

Destillationsgefässe entweichen und verbrennen lässt, in diesem Falle also nur ihre Heizkraft verwerthet. Das Zerkleinern und Sortiren geschah früher weniger vortheilhaft nach der Verkohlung. Die Kohle wird zuletzt durch Siebe vom anhaftenden Staub getrennt. In frisch geglühtem Zustande zieht sie aus der Luft schnell Wasser an und zwar so begierig, dass sie sich dabei oft in gefährlicher Weise erhitzt. Ausbeute: 55—60 Proc.

Ausführung. Das Kochen der Knochen geschieht, nachdem dieselben gröblich zerkleinert sind, mittelst directen Dampfes, das Fett sammelt sich auf der Oberfläche des Wassers und wird abgeschöpft; das Dämpfen vollzieht man in hohen Fässern mit schwach gespanntem Dampf. Auch hierbei wird noch ein wenig Fett gewonnen. Zerkleinert werden die Knochen durch Walzen, sortirt durch Cylindersiebe. — Will man bei der Destillation die flüchtigen Producte nicht gewinnen, so verfährt man entweder a) (älterer Betrieb, mit Unterbrechung) so die Knochen werden in flache, ungefähr 80 Cm. hohe, 40 Cm. weite, eiserne Töpfe gefüllt, diese zu einer Säule zusammengesetzt, die Fugen mit Lehm verkittet und eine grosse Anzahl solcher Säulen in einen Flammofen eingestellt. Die bei der Destillation entwickelten Gase durchdringen die Verbindungsstellen und unterstützen die Heizung. Sobald die Gasentwickelung aufhört, ist der Process beendet. — Oder b) (neuerer, continuirlicher Betrieb) die Destillation findet in vertikalen, eisernen, von Feuer umspielten Retorten statt. Alle Stunden wird unten fertiges Product in die untergestellte Dampftrommel gezogen, oben durch die mittelst Theerverschluss dicht verschliessbare Oeffnung frisches Material nachgefüllt. Die Dämpfe und Gase entweichen unbenutzt. Bei beiden Verfahren besteht das Princip der Ofenconstruction darin, die Verbrennung der Gase so vollständig zu machen, dass keinerlei üble Gerüche die Umgebung belästigen. — Bei der Gewinnung des Theers und Ammoniaks arbeitet man in liegenden oder stehenden, häufig auch in hängenden Retorten (ähnlich denen bei der Holzdestillation), hebt in letzterem Falle die Cylinder nach Vollendung der Operation aus dem Ofen heraus und ersetzt sie durch frisch gefüllte. Man braucht die Gefässe dann erst nach vollständiger Erkaltung, wenn also keine Gefahr der Entzündung mehr vorhanden, zu öffnen, im anderen Falle wird die Knochenkohle mit möglichst wenig Wasser gelöscht. Die entwickelten Gase passiren vor ihrem Eintritt in die Esse lange Rohrenleitungen, in denen das Ammoncarbonat von Schwefelsäure absorbirt wird. Man verwendet diese zu einem kleinen Theile mit Ammoniak gesättigte Schwefelsäure später einfach zum Aufschliessen der Phosphate (Superphosphatfabrikation). Die letzteren werden dadurch mit Ammoniak versehen. So ist ein Drittel des Stickstoffs der Knochen (7—8 Proc. Ammonsulfat) ohne Schädigung der Kohle gewinnbar.

Sebor hat in neuerer Zeit einen Ofen construirt, der neben der Ammongewinnung auch eine solche der Kohlenwasserstoffe zur Verwendung als Leuchtgas gestattet. (Bewährt.)

Wiederbelebung (Regenerirung). [Dieser Betrieb ist in grösster Ausdehnung mit der Zuckerfabrikation und -Raffi-

nirung verbunden]. Die durch längeren Gebrauch erschöpfte Kraft der Knochenkohle kann durch Beseitigung der in ihr niedergeschlagenen Stoffe mittelst Gährung, Auswaschen mit Wasser, Alkalien, Säuren und Glühen wiederbelebt (Dumont) und dadurch die Gebrauchsdauer auf das mehr als 20fache verlängert werden. Der Werth der Knochenkohle nimmt dabei allmählig bis zu 80 Proc. ab.

Man beseitigt zunächst die anorganischen, namentlich Calciumsalze (ausser dem Gyps) durch Behandlung der Knochenkohle mit der eben erforderlichen Menge von Salzsäure. Der Vorschlag, Essigsäure an Stelle der letzteren zu verwenden, um jeden Angriff auf den sog. Constitutionskalk zu umgehen, hat wegen der unzureichenden Wirkung derselben keinen Eingang gefunden. Der Gyps wird, sobald er sich in grösserer Menge als 0,5 Proc. in der Knochenkohle angesammelt hat (dies geschieht erst nach längerem Gebrauch), durch 6—8stündiges Kochen mit doppelt soviel Natriumcarbonat als zur Zersetzung erforderlich wäre, entfernt: $SO_2 . O_2Ca + CO(ONa)_2 = SO_2(ONa)_2 + CO . O_2Ca$. Man pflegt dies nach der Gährung zu thun. Das gebildete Calciumcarbonat wird bei der nächsten Regeneration durch die Salzsäure entfernt. Die Beseitigung der organischen Verunreinigungen geschieht durch Gährung und darauf folgendes Glühen unter Luftabschluss. Bei der trockenen, energischeren Gährung schüttet man die Knochenkohle in Haufen. Sie erwärmt sich dabei bis auf 70° C. Nach 9 — 11 Tagen ist die Zersetzung beendigt. Bei der allgemeiner angewandten, gleichmässiger verlaufenden und ein gleichgutes Product liefernden nassen Gährung wird die Knochenkohle in Bottichen mit Wasser in Gährung gebracht. Der Vorgang ist nach 5—6 Tagen beendigt. In der (selten benutzten) halbnassen Gährung werden beide Verfahren verknüpft. — Nach der Gährung wäscht man das Product unter möglichster Schonung desselben in eigens dazu construirten Maschinen. — Das Glühen der durch Darren getrockneten Knochenkohle wird in mannigfaltigen, den Apparaten zur Knochenkohledarstellung ähnlichen Oefen mit stehenden oder liegenden Retorten, mit unterbrochenem oder ununterbrochenem Betriebe vorgenommen.

Von den zahlreichen eine einfachere Regeneration erstrebenden Methoden hat nur die, bei welcher man die Gährung durch eine gründliche Behandlung mit Wasser ersetzt (in geringem Umfange), namentlich aber die von Eiszfeldt (sehr ausgedehnt) Verwendung gefunden. Die Urtheile stimmen dahin überein, dass durch dies Verfahren der Gehalt der Kohlen an Calciumcarbonat selbst bei langem Gebrauch nicht zunimmt, das Calciumsulfat in genügender Weise beseitigt und die Kohle in bei weitem geringerem Maasse, als beim früheren Verfahren angegriffen wird, weil man eine kleinere Menge von Salzsäure (die Hälfte) verwendet und das Glühen ganz umgeht. Der Gyps wird ohne Weiteres mit beseitigt. Dagegen sollen die färbenden Stoffe weniger vollständig entfernt werden. Das Verfahren besteht darin, dass man die

Knochenkohle nach der Behandlung mit Salzsäure und nach der darauf folgenden Gährung und Wäsche mit verdünnter Ammonlösung systematisch kocht. Die letztere wird in der Regel in Gestalt des sog. Brudenwassers der Zuckerfabriken, welches beim Verdampfen der Säfte gewonnen wird und seinen Ammongehalt (zwischen 0,006 und 0,03 Proc.) der Einwirkung von Kalk auf stickstoffhaltige Bestandtheile des Saftes verdankt, verwandt. Ob die reinigende Wirkung des Ammoniaks auf der Bildung von Doppelsalzen des Ammons mit an sich unlöslichen organischen Calciumsalzen beruht (Eiszfeldt) oder ob die unlöslichen Calciumsalze sich derart mit Ammonhydroxyd umsetzen, dass lösliche Ammonsalze und Calciumhydroxyd entstehen (das letztere wird theils gelöst, theils weggeschlemmt) (Bodenbender), oder ob eine andere Reaction zu Grunde liegt, ist noch nicht erwiesen. Neuerdings hat Eiszfeldt mit Thumb einen Apparat construirt, welcher die Anwendung concentrirter Ammonlösungen und die Wiedergewinnung des Ammoniaks gestattet.

Chemische Aufsicht. Product. Die Güte der *Knochenkohle* lässt sich bis zu einem gewissen Grade schon am Aussehen erkennen. Dieses muss tief schwarz, darf nicht roth oder bräunlich (unvollständige Verkohlung) und nicht grau (Verbrennung von Kohlenstoff) sein. Ein matter, sammetartiger (nicht glänzender oder nicht muschliger) Bruch, sowie das schwache Saugen einer an die Zunge gehaltenen frischen Bruchfläche sind Zeugnisse für die erforderliche Porosität. — Der Gebrauchswerth der Knochenkohle wird hauptsächlich durch Ermittelung der entfärbenden Kraft bestimmt. Dies geschieht meist colorimetrisch durch Beobachtung des Grades der Entfärbung einer Normalmelasselösung oder durch Vergleichung des Entfärbungsvermögens der zu prüfenden Waare mit einer Normalknochenkohle.

Die entkalkende Kraft wird (maassanalytisch) durch Bestimmung derjenigen Menge Kalk ermittelt, welche in einer Kalklösung von bekanntem Gehalte noch vorhanden ist, nachdem dieselbe mit der zu untersuchenden Knochenkohle in Berührung gewesen war.

Verfälschungen (s. S. 125) in der Knochenkohle erkennt man namentlich a) an dem Aussehen derselben: dieses ist glänzend- und nicht mattschwarz, wenn die Kohle bereits organische Stoffe aufgenommen hat; b) an dem scheinbaren specifischen Gewicht (d. i. das Gewicht eines bestimmten Volums feinpulverisirter Knochenkohle): dasselbe ist um so kleiner, je weniger bereits gebrauchte Thierkohle zugegen ist; c) an dem Feuchtigkeitsgehalt: die Kohle ist um so besser, je stärker sie Feuchtigkeit an-

[redacted]

zieht; d) an dem Aschengehalt: derselbe wird bei Gegenwart von Thierkohle und Holzkohle vermindert, bei Gegenwart von Eisenfeile, Schieferarten und gebrauchter Kohle erhöht.*)

*) Ausführlich in Bolley's Handb. der chem.-techn. Untersuchungen.

IV. Verarbeitung der bei der trockenen Destillation pflanzlicher und thierischer Stoffe gewonnenen ammonhaltigen Nebenproducte.

(Gewinnung von Ammonverbindungen.)

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Ammonhydroxyd, Ammonsulfat, Ammonchlorid (Ammoncarbonat, Ammonhydrosulfid). Ammonverbindungen finden zunächst als Düngemittel vielfach Verwendung; fast aller von den Pflanzen aufgenommene Stickstoff stammt aus Ammoniak, welches vor der Aufnahme in Salpetersäure überging. Sodann werden Ammonverbindungen häufig an Stelle der entsprechenden, theuerern Kaliumverbindungen benutzt und zwar überall da, wo es sich um die Abscheidung gut krystallisirender (nicht zu leicht löslicher) Verbindungen anderer Stoffe wie z. B. in der Alaunfabrikation handelt, weil die Salze des Ammons fast ebenso gut krystallisiren (ebenso schwer löslich sind) wie die des Kaliums: endlich zum Ausziehen von Pflanzenfarbstoffen, welche sich wie eine Säure verhalten u. A.

Aetzammoniak, Ammonhydroxyd, kaustisches Ammoniak, wässriges Ammoniak oder Salmiakgeist, NH_4OH, kommt in Gestalt einer 20procentigen (spec. Gew. 0.925), seltener einer 30.3procentigen wässrigen Lösung in den Handel. Da Calciumchloridlösungen die doppelte Menge Ammoniak zu binden vermögen, so hat Knab (bislang erfolglos) vorgeschlagen, diese zur Ansammlung (Magazinirung) des Ammoniaks zu benutzen. Der Preis wird bis jetzt in ungenauer Weise nach Centnern und Graden (Bock) berechnet. [Die Grade

sind dem Gehalte nicht proportional.] Aetzammoniak wird verwandt: 1) zur Kälteerzeugung in der Carré'schen Eismaschine (s. S. 50); 2) zum Ausziehen von Pflanzenfarbstoffen; 3) neuerdings statt Kalk bei der Indiggewinnung, wodurch ein reinerer Farbenton erzielt wird; 4) in der Schnupftabakfabrikation; 5) (wenig) zur Extraction des Kupfers und Silbers in der Metallgewinnung; 6) bei dem neuen Ammoniaksodaprocess (s. d.); [7) versuchsweise zum Verseifen der Fette und Oele; 8) vorschlagsweise an Stelle von Wasserdampf in Gaskraft-Maschinen, ja sogar als Motor zur Beförderung von Depeschen]; 9) im chemischen Laboratorium und zu pharmaceutischen Zwecken.

Ammonsulfat $SO_2(ONH_4)_2$ kommt klein krystallisirt in den Handel. Es wird am ausgedehntesten von allen Ammoniakpräparaten verwandt: 1) vorzugsweise als Düngemittel; 2) wenn Kaliumsalze theurer sind, zur Alaunfabrikation u. A.

Salmiak, Ammonchlorid NH_4Cl kommt entweder sublimirt in Gestalt grosser Schalen (reinstes Product) oder in Hutform, oder (seltener) als feines Krystallpulver in den Handel. — Es wird in der Medicin, beim Verzinnen und Verzinken, beim Löthen (um von den zu überziehenden, bezhgw. zu verbindenden Metallflächen das entstehende Oxyd zu entfernen und die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs abzuhalten, s. Metallurgie), zur Darstellung von Eisenkitt, von reinem Aetzammoniak und Ammoncarbonat, in der Zeugdruckerei, zu Kältemischungen und, wenn Kaliumchlorid theurer ist, in der Alaunfabrikation verwandt.

Ammoncarbonat, anderthalb kohlensaures Ammon $CO(ONH_4)_2$, $2CO.ONH_4.OH$ eine durchscheinende, krystallinische, äusserlich meistens mit einer undurchsichtigen Schicht von sog. saurem Salz umgebene Masse, wird zum Ausziehen von Farbstoffen, in der Bäckerei (zum Treiben des Teigs) und in der Medicin (wenig) verwandt.

Ammonhydrosulfid $SH.NH_4$ wird fast nur in der Analyse benutzt.

Rohstoff. Alle gegenwärtig gewonnenen Ammonverbindungen entstammen der Zersetzung (trockenen Destillation, Verwesung, Verbrennung) stickstoffhaltiger, organisirter (pflanzlicher oder thierischer, bezhgw. fossiler) Stoffe: Steinkohle, thierische Abfälle, Harn, deren Endproduct vorwiegend Ammoncarbonat ist. Man gewann sie früher nur aus stickstoffreichen thierischen Abfällen, wie Leder, Horn,

Klauen, Knochen, bei der Verarbeitung derselben auf Knochen-, Thierkohle, Blutlaugensalz oder Phosphor, während man sie gegenwärtig fast ausschliesslich als Nebenproducte der Steinkohlengasindustrie erhält. In der Leuchtgasfabrikation (auch bei der Koksgewinnung) sammeln sich in dem Verdichtungs- und Waschwasser (sog. Gaswasser) die Ammonverbindungen an, und obgleich die Steinkohle nur bis zu 1 Proc. Stickstoff enthält, deckt sie doch wegen der Ausdehnung der Leuchtgasindustrie fast den ganzen Bedarf an Ammonverbindungen

Bis Mitte des vorigen Jahrhunderts kam alles Ammoniak in Gestalt von Salmiak aus Aegypten. Bei der Verbrennung des stickstoffreichen, dort als Brennmaterial dienenden Kameelmistes fand sich der Stickstoff als Salmiak in dem Russ wieder. Er brauchte nur umsublimirt zu werden. [Daher der Name: „Sal Armeniacum" zusammengezogen in „Sal ammoniacum", dann „Salmiak".]

Der Harnstoff des Harns verwandelt sich rasch durch Faulniss in Ammoncarbonat $CO.(NH_2)_2 + 2H_2O = CO.(ONH_4)_2$. Ein Mensch scheidet täglich das Material zur Bildung von 16–27 Gr. Ammonhydroxyd ab, eine Stadt mit 1 Million Einwohner jährlich 730 T., aber in so dünner Lösung, dass die Ausbringung selten lohnt. In Paris gehen daher alljährlich noch etwa 300,000 M so verloren. — [Zum Theil wird das Ammonhydroxyd des Harns unabgeschieden in diesem (in den Färbereien) verwandt. — Kleinere Mengen von Ammonsulfat werden bei der Borsäurefabrikation (s. d.) aus den Suffionen, kleine von Carbonat in den Guanolagern von Peru und Chile gewonnen.]

Fabrikation. Allgemein angewandte Verfahren. Zur Gewinnung irgend einer Ammonverbindung wird stets zunächst Ammoniakgas (NH_3) dargestellt. Dies geschieht 1) (fast ausschliesslich) durch Destillation des Gaswassers mit Kalk, oder (wenig) 2) durch Destillation von gefaultem Harn, oder 3) bei der Destillation stickstoffreicher thierischer Abfälle und Knochen in der Fabrikation von Blutlaugensalz und Knochenkohle. Das Ammoniakgas wird zur Erzeugung von Ammonhydroxyd in Wasser, zur Bildung der Salze: Ammonsulfat, Ammonchlorid u. s. w. in die entsprechenden Säuren, mit denen sich das Ammoniak vereinigt, vorschlagsweise auch in solche Salzlösungen, z. B. Magnesiumchlorid, Eisensulfat, geleitet, mit denen sich das Ammon in gewünschter Weise umsetzt.

Vorschläge zur anderweitigen Gewinnung von Ammonverbindungen. 1) Bei der Verbrennung von Stein-

kohlen zur Heizung wird im Bezirk des vormaligen Zollvereins für etwa 180 Mill. M., in England das Mehrfache von dem, was es an Ammoniak braucht, gebildet. Versuche mit (sehr billig zu habenden) Magnesiumchloridmutterlaugen das Brennmaterial zu benetzen, um das Ammoniak als Salmiak ($MgCl_2 + CO(ONH_4)_2 = 2NH_4Cl + CO.O_2Mg$) nachher im Schornstein sublimirt zu finden, sind nicht gelungen. — 2) Der Vorschlag von Bunsen und Playfair, den Gichtgasen das im Hochofen gebildete Ammoniak dadurch zu entziehen, dass man dieselben vor dem Verfeuern durch Säuren, z. B. Schwefelsäure, streichen liesse, welche das Gas verschluckten, hat keinen allgemeinen Eingang gefunden. 3) Das beim Kochen des Rübensaftes mit Kalk (Scheiden) durch die Zersetzung des ersteren gebildete Ammoniak würde im deutschen Reiche, welches 3 Mill. T. Rüben verarbeitet, eine jährliche Gewinnung von 13200 T. Ammonsulfat ermöglichen. 4) Die stickstoffhaltigen Abfälle der Stärkefabrikation liefern mit Aetznatron destillirt, gleichfalls Ammoniak. 5) Atmosphärischer Stickstoff (als Luft), mit Kohlenoxyd und Wasser über glühenden Kalk geleitet, giebt Ammoniak; $N_2 + 3H_2O + 3CO + 3CaO = 2NH_3 + 3CO.O_2Ca$ (Fleck). Ebenso ein Gemisch von Salzsäure und Luft über mit Eisenchlorid oder Manganchlorür imprägnirte glühende Koks geführt. 6) Der Ammoniakgehalt der Canal- und Schleusenwässer lässt sich (bislang aber unbequem) als Ammonmagnesiumphosphat fällen. Das Salz kann dann getrocknet und zur Abscheidung des Ammoniaks in Retorten mit Kalk geglüht werden. 7) Wird Bariumcarbonat, um es locker zu machen und mit Kohlenstoff zu durchdringen, mit Theer innig gemischt und in eisernen Retorten geglüht, so bildet sich zunächst Bariumoxyd: a) $CO.O_2Ba + C_2 = BaO + 3CO$. Leitet man darauf Wasserdampf und Luft durch die Retorten, so soll dann Bariumcyanid: b) $2BaO + 3C + 2N = Ba(CN)_2 + CO_2$ gebildet werden und dieses sich bei 300° C. mit dem Wasser und mit Hülfe des vorhandenen Sauerstoffs in Ammoniak und Bariumcarbonat umsetzen: c) $Ba(CN)_2 + 3H_2O + 2O = 2NH_3 + CO.O_2Ba + CO_2$. — Das Bariumcarbonat wird wieder zu dem ersten Processe verwandt und durchläuft so fortwährend den Kreis der Reactionen.

Chemische Aufsicht. **Rohstoff** wie Ammonhydroxyd. **Producte.** *Aetzammoniak.* Der Gehalt daran lässt sich durch Ermittelung des spec. Gew. mit dem Aräometer, genauer durch Titrirung mit Normalsäure bestimmen. Aus dem Gaswasser herrührende Verunreinigungen (Anilin, Toluidin) erkennt man beim Eintröpfeln des Aetzammoniaks in Salpetersäure, welche bei Gegenwart kleiner Mengen jener Verbindungen roth, bei Gegenwart grösserer braun gefärbt wird. Aus Salzen muss für die oben angeführte Art der Bestimmung das Ammoniak durch eine fixe Base erst in Freiheit gesetzt und abdestillirt werden. — Bequemer bestimmt man das Ammoniak sowohl im Ammonhydroxyd als auch in Ammonsalzen in Gestalt von

Stickstoff nach dem von Knop angegebenen, von Wagner wesentlich verbesserten Verfahren in der Weise, dass man Alkalihypobromat (Unterbromigsaures Alkali) mit den Ammonverbindungen zusammenbringt. Dann wird der Stickstoff derselben in Freiheit gesetzt, so dass er volumetrisch bestimmt werden kann: $2\,NH_4 . OH + 3\,BrONa = 3\,BrNa + 2\,N + 5\,H_2O$.

Eine gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz wird in Wasser gelöst und in ein cylinderförmiges, ungefähr 20—25 Ccm. fassendes Glasgefäss gebracht, welches auf den Boden eines grösseren ungefähr 150—200 Ccm. fassenden Stöpselglases aufgeschmolzen ist. In den Hohlraum zwischen den Wandungen beider Gefäse füllt man 50 Ccm. Bromlauge (100 Gr. Natriumhydroxyd, 1250 Gr. Wasser, 25 Ccm. Brom) und verschliesst das äussere Gefäss mit einem gutschliessenden, durchbohrten Gummistöpsel. Ein durch diesen führendes, mit Glashahn versehenes Rohr wird mittelst Gummischlauch mit dem einen Schenkel einer in Ccm. getheilten U förmigen Glasröhre verbunden, die bis zum oben befindlichen Theilstriche 0 mit Wasser gefüllt ist. Nachdem man die Temperatur im Entwickelungsgefässe durch Einsetzen in Wasser gleich der des letzteren gemacht hat, wird durch Schütteln die zu untersuchende Flüssigkeit aus dem inneren Gefässe nach und nach mit der im äusseren Gefässe befindlichen Bromlauge in Berührung gebracht und dadurch der Stickstoff in Freiheit gesetzt. Dabei sinkt zugleich der Wasserspiegel in dem graduirten Schenkel der U förmigen Röhre. Nachdem nun durch Ablassen des Wassers aus dem zweiten Schenkel das Niveau hergestellt und das durch die Reaction erwärmte Entwickelungsgefäss durch Eintauchen in Wasser auf die frühere Temperatur abgekühlt ist, wird die Menge des entwickelten Stickstoffs abgelesen. Da ein geringer Theil des letzteren in der Zersetzungsflüssigkeit löslich ist, so hat man eine kleine Correction vorzunehmen, deren Grösse aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Dietrich's Tabelle für die Absorption des Stickgases in 60 Ccm. Entwickelungsflüssigkeit (50 Ccm. Bromlauge und 10 Ccm. Wasser) bei einem spec. Gew. der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 Ccm. 200 Mm. Stickstoff entsprechen bei einer Entwickelung von 1—100 Ccm. Gas.

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Absorbirt . .	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28
Entwickelt .	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Absorbirt .	0,31	0,33	0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53
Entwickelt .	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Absorbirt . .	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78
Entwickelt .	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Absorbirt . .	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03

Entwickelt .	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Absorbirt . .	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt .	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Absorbirt . .	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53
Entwickelt .	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Absorbirt . .	1,56	1,58	1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78
Entwickelt .	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Absorbirt . .	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03
Entwickelt .	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Absorbirt . .	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23	2,26	2,28
Entwickelt .	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt . .	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

1) Verarbeitung von Gaswasser.

Erzeugnisse und Verwendung. Ammonhydroxyd oder -Sulfat, oder -Chlorid (Carbonat, Hydrosulfid) s. Allgem. Th. d. Abschn.

Rohstoff. Gaswasser, d. h. die Condensations- sowie die Waschwässer des Scrubbers (s. Leuchtgasgewinnung), welche das Ammoniak im Betrage von 0,2 — 3 Proc. an Kohlensäure, Schwefelwasserstoff (Rhodanwasserstoff, dithionige Säure, spurenweise an Schwefelsäure und Salzsäure) gebunden, enthalten; der Schwefelgehalt des Gaswassers beträgt 0,33—0,50 Proc. — Mitunter (selten, S. 108) werden auch die Laugen der erschöpften Lamingschen Masse mit verarbeitet.

Fabrikation. Uebersicht. Man stellt a) Ammoniakgas NH_3 dar und führt dieses b) in die gewünschten Ammonverbindungen über.

a) *Darstellung von Ammoniakgas.* Das Gaswasser wird zur Zerlegung des Ammoncarbonates mit ungefähr 10 Proc. Kalk versetzt und durch Destillation das Ammoniak (NH_3) mit den ersten Wasserdämpfen übergetrieben. Selten dampft man das erschöpfte Gaswasser nachher zur Trockene und glüht den Rückstand darauf mit Pottasche und Eisen zur Darstellung von Blutlaugensalz. b) *Ueberführung des Ammoniaks in Ammonverbindungen.* Zur Darstellung von Aetzammoniak wird das Ammoniakgas von beigemengten brenz-

lichen Stoffen durch Verdichtung der letzteren, durch Waschen und Filtration durch Knochenkohle getrennt und zur Absorption in Wasser geleitet. — Zur Darstellung von Ammonsulfat fängt man es in verdünnter Schwefelsäure auf und gewinnt das Salz aus der Lösung durch Concentration und Krystallisation. Für den (seltenen) Fall der Darstellung von ganz reinem Salz wird es durch nochmalige Umkrystallisation, Kochen mit Thierkohle oder Rösten von den theerartigen Beimengungen befreit. [Dieselben werden bei einer niedrigeren Temperatur zerstört als bei der das Sulfat zersetzt wird.] — Zur Darstellung von Salmiak leitet man das Ammoniakgas in Salzsäure und gewinnt das gebildete Salz darauf wie das Sulfat aus der Lösung durch Concentration und Krystallisation. Man befreit es von den theerigen Beimengungen durch Kochen mit Thierkohle, durch Rösten, durch Umkrystallisiren, am meisten durch Sublimation. Die letztere ist doppelt so theuer als die Krystallisation, liefert aber leichter ein reines Product. Man stellt Salmiak auch wohl durch Reaction zwischen Natriumchlorid und Ammonsulfat dar. Das dabei gebildete Natriumsulfat wird von der Salmiaklösung nicht gelöst. — Ammoncarbonat wird durch Sublimation eines Gemisches von Salmiak und Kreide gewonnen. Statt letzterer nimmt man auch wohl (besser) Bariumcarbonat (gemahlenen Witherit), weil dabei als werthvolles Nebenproduct Bariumchlorid erhalten wird. — Ammonhydrosulfid gewinnt man vortheilhaft dadurch, dass Salmiak oder Ammonsulfat mit dem doppelten Gewicht von Sodarückständen oder Gaskalk (CaS_n) gemischt und der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt werden. Die Destillationsproducte verdichtet man: $CaS + SO_2(ONH_4)_2 = NH_4SH + NH_4 + SO_2O_2Ca$.

Ausführung. a) *Darstellung von Ammoniakgas.* Bei der Destillation des Gaswassers sucht man eine systematische Anreicherung des Productes mit einer eben solchen Erschöpfung des Rohstoffs zu verknüpfen, indem man dazu entweder das Princip der Rectification (Mallet) oder das der Dephlegmation (Rose) (S. 11) oder beide zusammen verwendet. Bei der Rectification gelangen die aus einem ersten Destillationsgefässe tretenden, noch wasserreichen Dämpfe in ein zweites solches, terrassenförmig höher gelegenes, erwärmen das darin enthaltene Gaswasser, bringen

es zum Sieden und die nun entweichenden Dämpfe sind ammoniakreicher, wasserärmer. Nach der Erschöpfung des im ersten Kessel enthaltenen Wassers wird dasselbe abgelassen und durch den Inhalt des zweiten ersetzt, während in dieses frisches Gaswasser gelangt. — Bei der seltener angewandten Dephlegmation treten die Dämpfe aus dem Kessel in ein weites, etwas aufsteigendes Rohr, welches in dem ein wenig höher befindlichen Behälter liegt, der frisches Gaswasser enthält. Die Dämpfe werden hier soweit abgekühlt, dass der schwerer flüchtige Wasserdampf wenigstens theilweise verdichtet wird und aus dem Rohre (darum steigt dasselbe an) in den Kessel zurückfliesst, während das leichter flüchtige Ammoniakgas weiter geht zur Absorption. Gleichzeitig wird das frische, demnächst zu destillirende Gaswasser vorgewärmt. Bei der häufigen Verknüpfung beider Verfahren findet in der Regel zunächst durch zwei terrassenförmig über einander liegende Kessel Rectification, in einem noch höher gelegenen Dephlegmation statt. —

Die Kessel (liegend) fassen etwa 50 Liter. Sie sind in der Regel mit Rühreinrichtungen und Sicherheitsventilen versehen. Die Heizung geschieht mittelst directer Feuerung, gespannten Wasserdampfes, seltener durch Einblasen von Luft in die erwärmte Flüssigkeit. Nachdem ein Achtel bis ein Zehntel derselben abdestillirt ist, wird der Kessel entleert. — Einige englische Fabriken verwenden keine Kessel, sondern scrubberartige (S. 13) Apparate, in denen das Gaswasser hinab, gespannter Dampf empor ihm entgegen steigt und systematisch Ammoniak gegen Wasser austauscht. Dabei ist aber die Verwendung von Kalk fast unmöglich.

b) *Darstellung von Ammonverbindungen.* 1) Ammonhydroxyd. Die Condensation der brenzlichen Beimengungen sowie die Abkühlung des Ammoniakgases geschieht durch ein ausgedehntes System Liebigscher Kühler. — Das die Gesundheit der Arbeiter (Augenentzündung) und die Bewohner der Umgebung schädigende Schwefelwasserstoffgas wird, nachdem es durch lange Röhrenleitungen von Wasserdampf möglichst befreit ist und dabei gleichzeitig das zu verarbeitende Gaswasser vorgewärmt hat, im Schornstein mit erhöhter Zugkraft durch geeignete Brenner verbrannt. 2) Ammonsulfat. Die Ausführung besitzt nichts Eigenthümliches. 3) Ammonchlorid. Die Absorption des Ammoniaks durch Salzsäure geschieht in bekannter Weise.

Während der Krystallisation der Ammonchloridlösung wird gerührt, um kleinere und damit reinere Krystalle zu erzielen. In Hutform erhält man den Salmiak, indem man in eine siedend gesättigte Lösung desselben Salmiak bis zur Breiconsistenz einrührt, die Masse feststampft und dann trocknet. — Bei der Sublimation wird anfangs allmählig erhitzt, um zunächst alles Wasser auszutreiben. Eine genaue Regulirung des Feuers ist nothwendig, da bei zu hoher Temperatur die verunreinigenden Substanzen mit sublimiren, bei zu niedriger der Salmiak nicht in gewünschter fester, durchsichtiger, sondern in lockerer, undurchsichtiger Form sublimirt. Man versieht die Sublimationsgefässe noch mit Thierkohle (zur Reinigung von den theerigen Producten) und mit Stoffen, die, wie z. B. Ammonphosphat, etwa vorhandenes aus der Salzsäure stammendes Eisenchlorid, welches mit sublimiren würde, zersetzen. — Die Sublimation findet in flachen Kesseln, Töpfen oder (meistens) Glaskolben statt. Die Kessel (Durchmesser 2—3 Meter) sind, um sie zu schonen, innen oder aussen mit feuerfesten Steinen belegt. Der eiserne Deckel, unter dem sich der Salmiak festsetzen soll, wird erst aufgelegt, nachdem alles Wasser verdampft ist. In etwa acht Tagen ist der Process beendigt. Man hobelt die fertigen Kuchen zur Beseitigung der anhaftenden Verunreinigungen ab. — Die Töpfe aus Steinzeug (etwa 0,5 Meter hoch) stehen ganz in einem Sandbade. Sie werden mit Blumentöpfen bedeckt und um eine zu grosse Spannung in ihnen zu vermeiden, von Zeit zu Zeit gelüftet. — Die Glaskolben sind etwa ebenso hoch und gleichfalls in Sand gebettet. In 12—16 St. ist der Process beendigt. Der Salmiak dehnt sich beim Erkalten aus und zersprengt den Kolben.

Chemische Aufsicht s. Allgem. Th. d. Abschn.

2) Verarbeitung von gefaultem Harn.

Die nur noch in kleinem Umfange betriebene Industrie gleicht ganz der Verarbeitung des Gaswassers. Man gewinnt dieselben Producte. Der Harn wird (z. B. in Bondy bei Paris) zur Ueberführung des Harnstoffs in Ammoncarbonat ($CO(NH_2)_2 + 2H_2O = CO(ONH_4)_2$) einen Monat lang faulen gelassen (Eaux vannes), dann wie das Gaswasser mit Rectification destillirt und das Destillat wie dort weiter verarbeitet. Ausbeute 1 Proc.

3) Verarbeitung des bei der Blutlaugensalz- und Knochenkohlefabrikation gewonnenen ammoniakalischen Nebenproductes.

Die bei der trockenen Destillation von stickstoffreichen Abfällen und von Knochen sich entwickelnden ammoniaka-

[redacted]

lischen Gase und Dämpfe sind ammoniakreicher als die bei der Steinkohlendestillation auftretenden, weil der Rohstoff mehr Stickstoff enthält. Sie werden gegenwärtig, wofern man nicht überhaupt auf ihre Gewinnung verzichtet (s. S. 126), durch verdünnte Schwefelsäure geführt. Dabei bildet sich Ammonsulfat, welches man, nachdem die Säure gesättigt ist, durch Concentration und Krystallisation gewinnt und als rohes Salz zu Düngzwecken in den Handel bringt.

V. Metallgewinnung *).

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: Metalle und solche Metallverbindungen (Hüttenfabrikate), wie z. B. die Arsenikalien, welche unmittelbar aus den Erzen gewonnen werden. Die ausgedehnte Verwendung der Metalle ist bedingt durch ihre mehr oder weniger grosse Härte, Festigkeit, Zusammendrückbarkeit (Schmied- und Hämmerbarkeit), Biegsamkeit und Federkraft in gewissen Zuständen, ferner durch die Leitungsfähigkeit für Wärme, Elektricität und Magnetismus, durch ihre Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und andere Einflüsse. Die Metalle können vielfach mit durch die letztgenannten Eigenschaften sehr ausgezeichneten Stoffen, wie Baustein, Marmor und dergleichen wetteifern, überbieten diese aber vielfach in der Leichtigkeit, mit der sie sich verarbeiten, namentlich umformen (giessen, schmieden) lassen. — Häufig werden durch die Verbindung zweier oder mehrerer Metalle durch Legirung oder Ueberziehung mit einander, oder durch Verbindung derselben mit anderen Elementen die verschiedenen nützlichen Eigenschaften der Bestandtheile nicht nur vereinigt, sondern noch erhöht, z. B. Messing (Kupfer und Zink), verzinntes Eisen, Kohleneisen, Phosphorbronze u. A. Die Grösse der Verwendung der einzelnen Metalle wird bedingt durch den grösseren oder geringeren Reichthum an nützlichen Eigenschaften, durch den Umfang des Vorhandenseins von erforderlichem Rohstoff und durch die Höhe der Gewinnungskosten. Die folgende Uebersicht (S. 143) enthält die

---

*) Ausführlich in Bruno Kerls Lehrbuch und Grundriss der Hüttenkunde.

wichtigsten nutzbaren Metalle, zusammengestellt nach den ihre Brauchbarkeit bedingenden Eigenschaften. Die letzte Spalte giebt als Ausdruck für die Grösse des Vorkommens, wie der Gewinnungskosten den ungefähren Preis, der natürlich, wie alle Preise, fortwährenden Schwankungen unterliegt. Fig. 25 und 26 zeigen als Ergebniss dieser Thatsachen annähernd den relativen Umfang des Verbrauchs bezhgw. der Production [dem Jahre 1874 entnommen]. Schema I drückt das Grössenverhältniss der Flächen von Würfeln aus, durch welche der relative Umfang der Production veranschaulicht ist. Schema II wiederholt dieses Grössenverhältniss in Gestalt der Linien a, b, c, d u. s. w. Indem zugleich durch die Linien a^1, b^1, c^1, d^1 u. s. w. das Verhältniss der specifischen Gewichte der betreffenden Metalle ausgedrückt ist, gestattet die Tafel gleichzeitig einen Ueberblick über die relative Grösse der Gewichte der im Schema I veranschaulichten Würfel (s. nebenstehende Tabelle und Fig. 25 und 26).

Das (kohlenstoffhaltige) Eisen ist darum das nützlichste aller Metalle, weil es gewissermaassen drei mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattete in sich schliesst, welche zusammengenommen beinahe allen Anforderungen entsprechen, die man überhaupt an ein Metall stellen kann. In drei qualitativ und quantitativ verschiedenen Verhältnissen mit Kohlenstoff verbunden bildet es 1) das durch Härte und Dünnflüssigkeit ausgezeichnete Gusseisen, 2) das mit grosser Festigkeit, Schmiedbarkeit und Schweissbarkeit ausgestattete Schmiedeeisen, 3) den die Eigenschaften des Guss- und Schmiedeeisens in sich vereinigenden, zum Theil noch erhöhenden Stahl. Diese Nützlichkeit des Eisens erhält dadurch eine so ausserordentliche Bedeutung, dass dasselbe massenweis vorkommt und leicht gewinnbar ist. Vermindert werden die Vorzüge dieses Metalles durch die Leichtangreifbarkeit desselben von chemischen Einflüssen und häufig durch sein hohes specifisches Gewicht. – Das Kupfer ist ausgezeichnet durch grosse Dehnbarkeit (lässt sich in der Kälte, ohne zu zerreissen, zu dünnen Platten auswalzen) und wird weniger durch chemische Einflüsse angegriffen, als das Eisen. Nachtheilig sind das sparsame Vorkommen und die Umständlichkeit des Gewinnungsverfahrens aus den in grösstem Umfange gegebenen (geschwefelten) Erzen, welche durch die erhebliche Menge der das Kupfer begleitenden anderen Metalle bedingt ist. — Das Blei besitzt grosse Widerstandsfähigkeit, namentlich gegen Schwefelsäure, welche alle anderen unedlen Metalle angreift, und wird dadurch unentbehrlich für die Gewinnung und Verwendung derselben. Es lässt sich, da es sehr weich und leicht schmelzbar ist, leicht formen, zu Stäben und Röhren pressen. Es gewinnt durch Legirung mit anderen Metallen (namentlich mit Antimon). Seine grosse Affinität zu den Edelmetallen und die Möglichkeit, es leicht wieder von diesen zu trennen, bedingen seine Bedeutung für die

Specifisches Gewicht:

Kalium	0,86
Natrium	0,79
Aluminium	2,56
Antimon	6,71
Zink	6,86
Zinn	7,30
Eisen	7,80
Nickel	8,28
Cadmium	8,60
Kupfer	8,80
Wismuth	9,80
Silber	10,50
Blei	11,35
Quecksilber	13,54
Gold	19,36
Platin	21,40

Schmelzbarkeit.

Quecksilber	— 40° C.			
Zinn	+ (228°)	(230° C.)		leichtflüssig
Wismuth	(250°)			leichtflüssig
Blei	(328°)	(330° C.)		leichtflüssig
Cadmium	(360°)			leichtflüssig
Zink	(400°)	(412° C.)		leichtflüssig
Antimon	(430°)			
Silber	(916°)	(1000° C.)		strengflüssig
Gold	(1037°)	(1100° C.)		strengflüssig
Kupfer	(1200°	1100° C.)	(1160° C.)	strengflüssig
Eisen: Gusseisen	(1400°–1600° C.)			strengflüssig
Eisen: Stahl	(1800°)			strengflüssig
Eisen: Schmiedeeisen	(2100°)			strengflüssig

Hämmerbarkeit (Walzbarkeit):

Nickel
Eisen
Zink (nur bei ungefähr 130° hämmerbar)
Blei
Platin
Zinn
Kupfer
Silber
Gold

Festigkeit:

Blei	1,0 (als Einheit)
Zinn	2,2
Cadmium	3,06
Aluminium	5,8
Zink	7,58
Gold	8,71
Silber	9,35
Kupfer	11,9
Platin	14,2
(Messing	18,0)
Eisen	18,2
(Stahl	30,0)

Härte: (wechselnd nach verschiedenen Umständen)

Blei	1 (als Einheit)
Zinn	(1,7)
Wismuth	(6,9) (3,3)
Gold	10,7
Zink	11,7
Silber	13,3
Aluminium	17,3
Kupfer	19,3
Platin	23,4
Schmiedeeisen	
Stahl	
Graues Roheisen	62,5

Ziehbarkeit:

Blei
Zinn
Zink
Kupfer
Nickel
Eisen
Platin
Silber
Gold

Wärmeleitungsfähigkeit: (nach Calvert und Johnson)

Wismuth	6,1
Blei	28,7
Platin	37,9
Zinn	42,2
Eisen	43,6
Cadmium	57,7
Zink	64,1
Aluminium	66,5
Quecksilber	67,7
Kupfer	84,5
Gold	98,1
Silber	100

Wärmecapacität: (nach Regnault)

Wismuth	0,0308
Blei	0,0314
Gold	0,0324
Platin	0,0324
Quecksilber	0,0333
Antimon	0,0508
Zinn	0,0562
Cadmium	0,0567
Silber	0,0570
Rhodium	0,0580
Palladium	0,0593
Kupfer	0,0952
Zink	0,0955
Nickel	0,1070
Eisen	0,1138
Mangan	0,1207

Preis für die Tonne

	M.
Eisen	90
Blei	420
Zink	510
Kupfer	2480
Zinn	2640
Silber	177960
Gold	2760000

Gewinnung derselben. Durch die Giftigkeit vieler seiner Verbindungen ist die Verwendung für manche sonst angezeigte Zwecke leider ausgeschlossen. — Ihm ähnlich und an nützlichen Eigenschaften noch überlegen ist das *Zinn*. Dasselbe ist weich, leicht schmelzbar, sehr widerstandsfähig gegen äussere Einflüsse (halbedel) und seine Verbindungen sind nicht giftig, wie die des Bleies. Es wird daher namentlich zum Ueberziehen der in dieser Beziehung unedleren Metalle, besonders Eisen und Kupfer verwandt. Früher, bevor das Porcellan und das feinere Thongeschirr sich billig herstellen liessen, benutzte man eine Legirung von Zinn mit wenig Blei (s. Legirungen) in grösserem Umfange als jetzt zur Fabrikation von Geschirr. — Das *Zink* ist, wenn auch bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, bei 120–150° C. so dehnbar und geschmeidig, dass es sich bequem verarbeiten lässt. Sein niedriger Schmelzpunkt und die Dünnflüssigkeit gestatten seine Verwendung zum Guss. Die Oxydation beschränkt sich auf die Oberfläche, indem die gebildete Schicht von basischem Zinkcarbonat den Kern vor weiterer Oxydation schützt. Das Zink besitzt noch grössere Affinität als das Blei zu den Edelmetallen und wird daher wie dieses zur Gewinnung derselben verwandt. — *Quecksilber* ist seines flüssigen Aggregatzustandes, seiner Unangreifbarkeit und des hohen specifischen Gewichtes wegen wichtig für wissenschaftliche Arbeiten, wird aber namentlich wegen seines ausgeprägten Verbindungsvermögens mit den Edelmetallen (ausser Platin) zur Gewinnung dieser, ausserdem zum Belegen der Spiegel, zum sog. Feuervergolden u. A. angewandt. — Das *Platin* vereinigt in sich die Eigenschaften des edlen Goldes und des strengflüssigen Porcellans: Leichtverarbeitbarkeit, Schwerschmelzbarkeit und Widerstandsfähigkeit; es ist dadurch sowohl von hohem Werthe für die Herstellung chemischer Utensilien, wie für die chemische Fabrikation, besonders die Schwefelsäurefabrikation (Concentration der Säure). — *Gold* und *Silber* sind wegen der Schönheit und Unveränderlichkeit ihrer Farbe und ihres Glanzes, der Leichtverarbeitbarkeit und der Seltenheit ihres Vorkommens von hohem Handelswerth und dadurch vorzugsweise geeignet zur Darstellung der als allgemeine Tauschmittel dienenden Geldmünzen. Die genannten Metalle werden ausserdem in grosser Menge, besonders das Silber, in der Photographie (alles dazu verwandte Edelmetall ist der Technik verloren), ferner zu Geräth und Schmucksachen verbraucht. — Von den unedlen Metallen gleicht dem Silber in mancher Beziehung das *Nickel*; es ist ein verhältnissmässig selten vorkommendes Metall, umständlich zu gewinnen, wenig angreifbar, lässt sich im reinen Zustande zu dünnem Blech auswalzen und zu feinem Drath ausziehen, ist silberweiss, von schönem Glanz und wird demgemäss auch zur Herstellung von Geldmünzen, Schmucksachen, sowie zum Ueberziehen leichter oxydirbarer oder weicherer Metalle, besonders aber in Legirungen verwandt. — Durch *Legirungsfähigkeit* sind überhaupt Kupfer, Zinn, Zink, Blei, Cadmium, Wismuth, Nickel, Antimon und Quecksilber ausgezeichnet. — Viele Metalle liefern ausserdem *technisch werthvolle Präparate*, namentlich Farbstoffe (Berliner Blau, Kupferfarben, Bleiweiss u. A.). Als **Nebenproducte** erhält man häufig bei den metallurgischen

roduction.



Processen Schwefligsäureanhydrid, Eisen-, Kupfervitriol und andere Metallverbindungen, bei jedem Schmelzprocess Schlacken (s. auch unten). Die letzteren bestehen namentlich aus den Silicaten von Calcium, Aluminium, Magnesium, auch wohl von Eisen oder Mangan. Sie erscheinen, wenn rasch erstarrt, glasig amorph, wenn langsam, theilweis krystallisirt, und werden vom Hüttenmann bezüglich der Beschickungsberechnungen u. s. w. nach dem Verhältniss der relativen Sauerstoffmengen der gesammten Basen einerseits zu denen des Kieselsäureanhydrids andererseits, als Singulo-, Bi- und Tri-Silicate bezeichnet. Sie lassen sich wie alle Silicate von folgenden drei Kieselsäuren ableiten: 1) Tetrahydroxylkieselsäure, $Si(OH)_4$, 2) Bihydroxylkieselsäure, $SiO(OH)_2$, 3) Kieselsäuren, die durch Wasseraustritt aus mehreren Molekülen der einen oder der anderen oder beider Arten entstanden sind (Polykieselsäuren), z. B. $\left.\begin{matrix}SiO\\SiO\end{matrix}\right\}O\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. Die gewöhnlichen Eisenschlacken enthalten $\left.\begin{matrix}SiO\\SiO\end{matrix}\right\}O\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Fe$. – Die Magnesiumsilicate sind weit strengflüssiger, als die Calciumsilicate. Bisilicate sind im Allgemeinen strengflüssiger als Singulosilicate. Trisilicate erweichen höchstens ein wenig. Die Mangan- und Eisenoxydulsilicate sind leicht schmelzbar, noch leichter die des Bleies. Die Aluminiumsilicate sind für sich fast unschmelzbar, werden aber selbst durch Calcium- und Magnesiumsilicate zum Schmelzen gebracht (Rammelsberg). – Die Schlacken finden meistens (wenn sie unverbundene Kieselsäure enthalten) Verwendung als Baumaterial für Wege und Häuser (vorschlagsweise zur Fabrikation von Alaun, Cement u. A.). Sie werden in solchem Falle beim Austreten aus dem Ofen in Wasser fliessen gelassen (granulirt) oder in Formen gepresst. Häufig benutzt man sie auch noch bei einem anderen Schmelzprocesse als Hülfsstoff (Zuschlag, s. u.). — Sie sind bedeutungsvoll dadurch, dass aus ihrer Beschaffenheit und Zusammensetzung auf den Verlauf des Hergangs im Ofen, ob derselbe nämlich ein regelmässiger oder unregelmässiger, geschlossen werden kann (s. u.).

Rohstoff. Erze, d. h. diejenigen Mineralien oder Mineralgemenge, welche die Metalle in einer das „Ausbringen" lohnenden Menge enthalten. Dieselben kommen meist auf Gängen und Lagern vor, enthalten häufig gleichzeitig verschiedene Metalle und sind in der Regel durchsetzt von dem Gestein, innerhalb dessen oder in dessen unmittelbarer Nähe sie sich befinden (Gangart, taubes Gestein). Letzteres besteht aus Kieselsäureanhydrid, Erden (besonders Kalk), ferner Thonerde, meistens Verbindungen derselben unter einander (Silicaten). Die Erze enthalten häufig auch Wasser und führen mitunter (z. B. der Kupferschiefer) fossile Pflanzen- und Thierreste (Bitumen). Sie werden bergmännisch gewonnen und gefördert. Die Metalle finden sich in den

Erzen niemals ganz rein. Hauptsächlich sind sie: a) (Nicht häufig) unverbunden, frei von grösseren Mengen anderer Grundstoffe, gediegen [oft: Gold, Platin; selten: Silber, Kupfer, Wismuth]. Sie kommen dann meistens in kleinen Körnern, selten in Klumpen (Gold, Kupfer) vor, in der Regel zusammen mit anderen Metallen in Gesteinen der ältesten Formationen oder deren zertrümmerten, mechanisch zerkleinerten und später wieder abgelagerten und angeschwemmten Theilen (Seifen). b) (Meist) chemisch verbunden mit anderen Elementen. Sie bilden dann meistens in verschiedenen Formationen Lager, Spaltenausfüllungen (Gänge, Stöcke), Imprägnationen u. s. w., finden sich mitunter auch secundär im angeschwemmten Lande. Sie sind verbunden α) mit Sauerstoff (meistens), zu Oxyden, wasserhaltig oder wasserfrei und (selten) zu Salzen von Sauerstoffsäuren. [Erze von Eisen, Zinn und zum Theil Zink]; oder β) mit Schwefel, als einfache und höhere Schwefelmetalle [Erze von Kupfer, Blei, Antimon, Quecksilber, Zink, Silber, sog. Kiese, Glanze, Blenden und Sulfosalze]. Seltener sind sie verbunden mit γ) Arsen oder δ) Antimon, am seltensten mit ε) Halogenen. Mitunter ist ein Metall mit mehreren der genannten Elemente gleichzeitig verbunden. — Die Benennung der Erze geschieht meist nach dem werthvollsten oder vorherrschenden Metall, welches sie enthalten (z. B. Silbererz).

Gewinnung der Metalle (Hüttenkunde, Metallurgie). **Uebersicht.** Die Gewinnung zerfällt in 1) die Beseitigung des grössten Theiles der dem Erz mechanisch beigemengten, nichtnutzbaren Bestandtheile (Gangart), welche sich mechanisch durch die sog. Aufbereitung ermöglichen lässt (mechanischer Theil) und in 2) die Trennung des Metalles von den mit ihm chemisch verbundenen Elementen, die nur auf chemischem Wege gelingt (eigentlicher Hüttenprocess).

1) *Mechanischer Theil* (Aufbereitung). Die Beseitigung der Gangart geschieht bei grösseren Stücken mit der Hand, bei kleineren durch das sog. Siebsetzen, bei den Stücken kleinster (unter 1 Mm.) Korngrösse durch Schlämmen und Verwaschen. Die letzten beiden Operationen werden gegenwärtig allgemein durch mechanische Apparate ausgeführt.

Siebsetzen. Dem eigentlichen Siebsetzen geht voraus 1) ein Zerkleinern des Erzes durch Pochwerke, Walzwerke, Mühlen u. s. w., 2) ein Reinigen des Erzkleins von beigemengten erdigen, lettigen Bestandtheilen (Ablautern), 3) ein Trennen desselben nach der Korngrösse, welches meist in beweglichen Sieben, und zwar in Siebtrommeln, geschieht. Das eigentliche Siebsetzen, d. h. die Sonderung der schon nach Korngrösse getrennten Erzkörner nach dem specifischen Gewichte geschieht in kastenartigen Apparaten mit Hülfe von durch Kolben in gewissen Pausen emporgepresstem Wasser, welches die auf einem Sieb liegenden Massen hebt; dieselben sondern sich beim Niederfallen nach dem spec. Gewicht. — Das Schlammen und Verwaschen macht zur Erzeugung einer sog. „schlammgerechten" Trübe eine nochmalige Zerkleinerung der Massen in Pochwerken oder Mühlen nöthig. Diese feine Masse wird nun in Graben u. s. w. (s. Setzwerk S. 6) geschlämmt, d. h. darin mit Hülfe eines sich constant durch die Apparate bewegenden Wasserstromes so weit wie möglich nach dem spec. Gewicht gesondert und darauf auf sog. „Herden" verwaschen. Die letzteren bestehen aus geneigten Ebenen (Kehr- und Plannenherd) bezhgw. sich nach der Mitte zu konisch erhebenden oder vertiefenden drehbaren Scheiben (Trichter-, Rundherde). Man bringt das in Wasser schwebende Feinerz (die Trübe) auf den höchsten Theil des Herdes, auf dem sich dann beim Herabfliessen die schwereren Theile absetzen und bei Rund- oder Trichterherden durch maschinell bewegte Bürsten in besondere Behälter gebracht werden, während die leichteren „unhaltigen" Theilchen mit dem Wasser von der Scheibe abfliessen. [Der Stossherd, an Stelle der anderen Herde wohl in Gebrauch, verbindet mit diesem Princip dasjenige der grossen Trägheit specifisch schwerer Massen.]

2) *Chemischer Theil* (eigentlicher Hüttenprocess). Die Absonderung des Metalls von den mit ihm verbundenen Bestandtheilen geschieht entweder a) (bei sehr hoher Temperatur, auf sog. trockenem Wege) dadurch, dass man in einem Schmelzprocesse die Begleiter des Metalles durch Stoffe von ihm entfernt, welche zu denselben grössere Verbindungsneigung besitzen, z. B. $MO + C = M + CO$; oder b) (in der Regel bei niedriger Temperatur, auf nassem Wege) dadurch, dass man das Metall durch chemische Umsetzungen in lösliche Form bringt und aus der Lösung dann als solches fällt. Schwefelkupfer wird z. B. durch Rösten in Kupfersulfat übergeführt, dieses durch Wasser ausgelaugt und aus der Lösung das Kupfer mittelst Eisen gefällt. Oft verwendet man auch c) die Verfahren auf trockenem und nassem Wege nebeneinander. — Das Ausbringen auf nassem Wege ist (meist) vollständiger, aber kostspieliger als das auf trockenem Wege. Neuerdings erstrebt man jedoch durch zweckmässige Anordnungen und Apparate, durch Verwer-

thung der Abfälle den ausgiebigeren nassen Weg zu ermöglichen.

Beim Verfahren auf trockenem Wege handelt es sich um 1) Beseitigung der durch die Aufbereitung nicht entfernten Menge von Gangart, 2) um die Absonderung des auszubringenden Metalles von den übrigen mit ihm verbundenen, nichtmetallischen und dem grössten Theile der metallischen Elemente, 3) (erforderlichenfalls) um die Trennung der bei (2) etwa nicht entfernten, verunreinigenden Metalle (Raffination).

1) Entfernung der Gangart. Die letztere besteht wesentlich aus Kieselsäureanhydrid (Quarz), Silicaten, Carbonaten, Sulfaten (seltener Haloidverbindungen) des Calciums, Magnesiums, Aluminiums, Bariums, Mangans und Eisens, seltener der Alkalien. Es herrschen in ihr entweder die basischen oder die sauren Bestandtheile vor. Man beseitigt dieselben fast stets gleichzeitig mit der Trennung des Metalles von den mit ihm verbundenen Grundstoffen (s. u.) beim Schmelzprocesse und zwar dadurch, dass man sie in ein leicht schmelzbares Silicat (Schlacke, s. S. 145) in der Art überführt, dass man bei basischer (z. B. kalkiger) Gangart saure (z. B. quarzige), bei saurer (quarziger) kalkige Flüsse zusetzt. — Die Schlacke soll nicht nur a) die Gangart und schädliche metallische Beimengungen beseitigen, sondern auch b) das abgeschiedene Metall dadurch, dass es dasselbe umhüllt, vor der es leicht wieder oxydirenden Gebläseluft schützen, c) eine dünne Schmelze bilden, in der die geschmolzenen und zerstreuten Metallmassen sich geschützt vereinigen können (Flussmittel). Zu diesem Zweck muss sie möglichst nahe derjenigen Temperatur schmelzen, bei der die Zerlegung der Metallverbindung stattfindet. Schmilzt sie vorher, so wird leicht Metall unter Bildung von Silicat verschlackt, schmilzt sie nachher, so findet das abgeschiedene Metall nicht den erforderlichen Schutz und kann sich nicht gehörig absetzen. Sie muss ferner dem Volumgewicht nach von dem Metalle verschieden (leichter) sein, um sich nachher leicht von ihm trennen und oberhalb desselben ansammeln zu können.

2) Absonderung des Metalles von dem mit ihm verbundenen nichtmetallischen und dem grössten Theile der metallischen Elemente. a) Aus Sauer-

stoffverbindungen (Eisen-, Zinn-, aus Oxyden bestehenden Zinkerze). Dieselbe geschieht mittelst Kohlenstoff (Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff, Cyan und Cyanverbindungen): $MO + C = M + CO$. Bei *Metallsalzen* kann die Abscheidung des Metalles bezhgw. die Zersetzung des Salzes durch Glühen für sich oder mit Kohle, mit Schwefelmetallen u. A. geschehen. Die Abscheidung des Metalles *b)* aus *geschwefelten Erzen* (Blei-, Antimon-, Quecksilber-, Kupfer-, Nickel-, Silbererze, ein Theil der Zinkerze) geschieht meist entweder *α)* durch Fortnahme des Schwefels mittelst eines Stoffes, der zu ihm grössere Verbindungsneigung besitzt, als der Schwefel zu dem betreffenden Metalle, z. B. Eisen, Kalk (Niederschlagsarbeit). Dabei bildet sich eine unvermeidliche Doppelverbindung des neu entstandenen Schwefelmetalles mit noch nicht zersetztem, im Erz enthaltenen (Stein, Lech, s. u.). Oder sie geschieht *β)* durch Oxydation des Schwefels mittelst atmosphärischen Sauerstoffs und Vertreibung der Schwefelsauerstoffverbindungen (Röstarbeit). Im letzten Falle scheidet sich nur bei der Verhüttung des Quecksilbers das Metall gleich als solches ab, überall sonst wird dasselbe dabei oxydirt und erheischt daher noch eine Trennung vom Sauerstoff (Reduction). Diese vollzieht man wie oben entweder durch Kohlenstoff, Kohlenoxyd u. s. w. (Röstreduction) oder durch den Schwefel eines zu diesem Zwecke beim Oxydiren unzersetzt gelassenen Theiles Schwefelmetall oder Sulfat (Röstreaction), z. B. $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$; $PbS + SO_2 . O_2Pb = Pb_2 + 2SO_2$.

Einige Metalle sind in ihren Erzen mitunter in so geringer Menge enthalten (z. B. Schwefelerze des Kupfers), dass der eigentlichen Abscheidung eine *Ansammlung* vorangehen muss. Man erzeugt daher zunächst ein an Schwefelmetall reiches Hüttenproduct (Lech oder Stein), nach Rammelsberg ein isomorphes Gemisch von Schwefelmetallen, meist aus Eisensulfid mit dem Sulfid des zu gewinnenden Metalles bestehend, und gewinnt dann aus diesem das Metall durch reducirend-solvirende Schmelzung.

Ist das Metall c) mit Arsen oder d) mit Antimon verbunden (z. B. mitunter Nickel), so geschieht die Zerlegung ähnlich der der Schwefelmetalle am wirksamsten durch wiederholte oxydirende und reducirende Behandlung. Dabei bilden sich dem „Stein“ entsprechende, aus Arsenmetall bestehende Zwischenproducte, „Speisen“, in welchen gleichfalls eine

Concentration des Nickels stattfindet. — Bei der Verhüttung von Schwefelmetallen ist mit der Metallgewinnung häufig eine Gewinnung von Schwefel als Schwefligsäureanhydrid bezhgsw. Schwefelsäure, bei der von Arsenverbindungen in der Regel eine solche in Gestalt der Sauerstoffverbindungen des Arsens verknüpft.

Auf Grund der Art ihrer Abscheidung sind die Metalle im speziellen Theile dieses Abschnittes in folgender Weise gruppirt: I. Verhüttung oxydischer Erze: Eisen, Zinn, Zink. II. Verhüttung geschwefelter Erze a) ohne vorangehende Concentration: Zink, Blei, Antimon, Quecksilber, b) mit vorangehender Concentration: Kupfer, Nickel (Silber). III. Verhüttung regulinischer Erze: Wismuth, Silber, Gold, Platin.

3) Die Reinigung der Metalle von kleinen Mengen fremder Bestandtheile (Raffination) kann, wenn der Schmelzpunkt der zu trennenden Metalle ein verschiedener ist, durch Ausschmelzen der leichter schmelzbaren Bestandtheile (Aussaigern) geschehen. Unterscheiden sie sich hinreichend stark durch ihre Verbindungsneigung zu Sauerstoff, so wird das leichter oxydirbare durch Wasserdampf, den man unmittelbar in das Metallbad leitet oder durch Eintauchen von grünem Holz in demselben entwickelt (Polen), an Sauerstoff gebunden und von der Oberfläche, wo es sich ansammelt, abgehoben und so getrennt.

Die Edelmetalle werden häufig aus Legirungen mit Metallen, namentlich Blei und Kupfer, in denen sie sich bei der Gewinnung der letzteren angesammelt haben, gewonnen. Dies geschieht meist dadurch, dass man solche Legirungen mit Metallen wie Blei und Zink, zu denen die Edelmetalle grosse Verbindungsneigung besitzen, zusammenschmilzt, darauf in der abgeschiedenen neuen Legirung die unedlen Metalle oxydirt und dadurch entfernbar macht, oder aber, wie in neuerer Zeit mehrfach, unter Zuhülfenahme des nassen Weges.

Ausführung der am allgemeinsten benutzten Operationen: Oxydations- und Reductionsprocesse. Die *Oxydationen* (Röstungen) werden mit oder ohne Einschichtung von Brennstoff entweder in freien „Haufen“, oder in, an allen oder mehreren Seiten von niederen Mauern umgebene Stätten (Herdöfen, Stadeln), oder in Flammöfen vorgenommen. In neuerer Zeit verwendet man meistens Schachtöfen, welche eine gleichzeitige Gewinnung des bei der Röstung etwa entstandenen Schwefligsäureanhydrids und eine Brennstoffersparniss gestatten. Für Erze in Stückform wer-

den allgemein grössere oder kleinere, reihenförmig nebeneinander gebaute Schachtöfen (bei Röstung schwefelhaltiger Erze „Kilns" genannt), die häufig mit drehbaren Roststäben von quadratischem, besser von ovalem Querschnitt versehen sind, benutzt. Dadurch ist der Zug regulirbar, man kann den Ofen leicht in untergeschobene Karren entleeren und das Material ohne Schwefligsäureverlust nachfüllen. Es bedarf nur zur Entzündung Brennstoff. Feinkies und pulverförmige Hüttenproducte (Schlieg) werden gemeinsam mit den Stücken (viel Verlust) oder mit Thon zu Klutten geformt, oder durch theilweise Vitriolbildung zusammengekittet (man macht das feingepulverte Material mit Wasser an, formt es aus und trocknet die Stücke) und dann geröstet (England). Man bewegt es auch wohl in meistens mehretagigen Flammöfen (Fortschaufelungsofen) der Flamme entgegen, erzielt dabei aber sehr verdünntes und unreines Schwefligsäureanhydrid, welches daher in der Schwefelsäurefabrikation nicht benutzt werden kann. Jetzt wird (in Frankreich) der Feinkies auf, im oberen Theile des Stückkiesbrenners befindlichen, Platten ausgebreitet, von dem emporsteigenden heissen Schwefelsäureanhydrid bestrichen und abgeröstet. Die Platten sind abwechselnd mit schon einmal gerösteten und frischem Material beschickt, so dass die von diesem entwickelte Wärme die Abröstung jenes vervollständigt (Perret). In England wird (neuerdings) der Feinkies in einem runden, thurmförmigen, mit eingefügten Platten etagenartig ausgesetzten Ofen durch ein in der Axe desselben liegendes, mit Armen versehenes Rührwerk bewegt und allmählig von Geschoss zu Geschoss durch den ganzen Ofen hindurchgeschafft, dadurch bis auf 1 Proc. gegenüber 3, 4, ja 7 Proc. bei anderen Constructionen abgeröstet. Gleichzeitig gelangt aber auch viel Flugstaub in die Bleikammern der Schwefelsäurefabrik. Derselbe muss durch einen den Gasen und Dämpfen entgegengeführten Regen beseitigt werden. Die Gase erleiden dadurch so viel Wärmeverlust, dass sie nicht zur Concentration von Schwefelsäure (s. d.) benutzt werden können (Mac Dougal). — In Deutschland sind sehr verbreitet der Gerstenhöfer'sche Schüttofen und der Rutschofen von Hasenclever und Helbig. In ersterem (Fig. 27 und 28) rieselt in einem etwa 5 M. hohen, mit kleinen, auf thönernen Erzträgern ruhenden Prismen (f) von feuerfestem Thon ausgesetzten Schachtofen (A Fig. 27 und 28) durch ein, die Eintrittsöffnung verschliessendes Walzenpaar regulirt, das Material von Bank zu Bank allmählig hinab, wird durch das ihm empor entgegenströmende heisse Schwefligsäureanhydrid und die dasselbe begleitende Luft abgeröstet und, unten angekommen, durch eine Schneckschraube (damit kein Schwefligsäureanhydrid entweiche, g) oder einen Schieber oder eine seitliche Oeffnung aus dem Ofen entfernt. Beim Ofen von Hasenclever und Helbig*) rutscht auf geneigten, gleichfalls in einen weiten Schacht etagenartig eingesetzten Platten das Material als ein zusammenhängendes dünnes Band hinab, ihm entgegen strömt gleichfalls heisses Schwefligsäurean-

*) Abbildung s. bei der Schwefelsäurefabrikation.

hydrid und Luft aus einem nebengelegenen Stückkiesbrenner. Die Regulirung des Zuflusses geschieht hier durch Fortnahme von Material

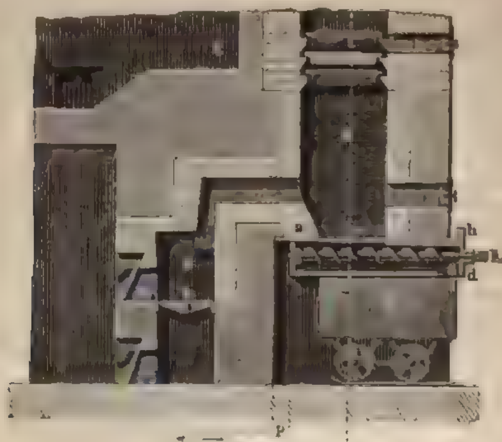


Fig. 27.

an der tiefsten Stelle des Ofens, die durch eine cannellirte Walze verschlossen ist. Bei jeder (durch ein kleines Wasserrad bewirkten) Drehung der letzteren (etwa alle 5 Minuten einmal) wird eine, die Cannellirung ausfüllende Menge von Material aus dem Ofen entfernt. In gleichem Maasse rutscht aus dem zum Verschluss stets gefüllt gehaltenen Trichter frisches Erz nach. Bei der, höhere Temperatur erfordernden Röstung von Zinkblende wird eine einzige sehr grosse (etwa 48°) geneigte Rutschplatte verwandt, auf welche, um das Band (zur vollständigen Röstung) ausreichend dünn zu erhalten, von 50 zu 50 Cm. Scheidewände beinahe herabreichen. Unter derselben ziehen Feuergase empor, welche bereits eine Muffel umspielt und vorher einen Herd geheizt haben, in denen das von der Platte kommende Material (zum Zweck der Verhüttung) todtgeröstet wird. Ueber ihr steigen die aus

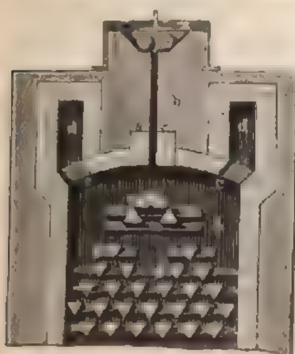


Fig. 28.

der Muffel entweichenden heissen, an Schwefligsäureanhydrid armen Gase (Luft) in einem Schneckengange empor, um abzurösten und sich dabei anzureichern. Neuerdings bürgert sich auch der Walter'sche Ofen in Deutschland, Frankreich und England ein. Er gestattet die Verwendung von Abfallen, Graupen, Pulver ohne Zuhülfenahme einer Feuerung selbst ohne gleichzeitige Abröstung von Stückkies (welche die Oefen von Perret und Hasenclever u. Helbig verlangen). Die Construction gleicht der der Stückkiesbrenner (Kilns), nur sind die beweglichen quadratischen Roststäbe dichter gestellt und werden durch ein Hebelwerk auf einmal gedreht und dadurch geöffnet. Für feinstes Material dreht man nur die halbe Anzahl der Stäbe, für weniger feines die ganze. [Ruhelage: ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇. Die halbe Anzahl der Stäbe gedreht: ◇ □ ◇ □ ◇ □ ◇ □ ◇ □. Alle Stäbe gedreht: □ □ □ □ □ □ □ □ □ □). In der Regel sind 9 Oefen, jeder von 3 Qm. Grundfläche unmittelbar an einander gebaut. Die Roste werden 15 Cm. hoch bedeckt. Sollen die Oefen mit Stückkiesbrennern verbunden werden, so ist die Anwendung eines kleinen Ventilators erforderlich. In 24 Stunden werden 7—10000 Cbm. mit 42 Proc. Schwefel auf $3^1/_2$ Proc. abgeröstet. Die Anlagekosten betragen 15—20 Proc. mehr als für gewöhnliche Kilns.

Die *Reductionen* erfordern in der Regel hohe Temperaturen (1200—1400° C.), die sich mitunter, z. B. in der Stahlfabrikation, auf 2000° C. steigern. Man erzielt diese (S. 23) erforderlichenfalls durch Anwendung von Brennstoffen von hohem pyrometrischen Wärmeeffect (Holzkohle und Koks), gepresste, zum Theil vorgewärmte Luft (Winderhitzung) und durch Anlage geeigneter Oefen.

Die Winderhitzung wird entweder in gusseisernen, von aussen geheizten Röhrenapparaten oder in der Weise ausgeführt, dass Gicht- oder Generatorgase in einem mit feuerfestem Material [feuerfesten Steinen (Siemens), Scheidewänden (Whitwell)] ausgemauerten Raum zum vielfachen Hin- und Herziehen gezwungen und dabei durch zugelassene Luft verbrannt werden. Durch diesen Raum wird, nachdem er so erhitzt worden ist, nach einer Weile die zu erwärmende Luft gepresst, während jetzt die Gase in einem zweiten, diesem ganz entsprechenden Apparate verbrannt werden. Es sind stets mindestens zwei solcher Räume vorhanden, damit einer immer durch Verbrennung der (Gicht-) Gase erhitzt werde, der andere zu gleicher Zeit seine Wärme auf die Gebläseluft übertragen könne und so keine Unterbrechung eintrete. — Am beliebtesten ist das System von Whitwell, weil es neben hohem Effect eine bequeme Reinigung der Heizapparate gestattet.

Von den *Oefen* werden am häufigsten verwandt Schacht- und Flammöfen; Herdöfen benutzt man nur vereinzelt in der Stabeisen- und Kupferfabrikation, Gefässöfen bei De-

stillationen (Zink, Quecksilber, Antimon, Arsen). — Schachtöfen erfordern reinen Brennstoff (Koks, Holzkohle), weil derselbe mit dem Erz bezhgw. Metall in steter Berührung ist, ferner gepresste Luft, gestatten aber auch bessere Ausnützung des Brennstoffes und liefern anhaltend höhere Temperaturen. Beim Betrieb in Flammöfen kommt hauptsächlich nur die strahlende Wärme zur Geltung; sie erfordern eine Esse, gestatten aber die Verwendung von schlechterem Brennstoff, bedürfen vielfach keines Gebläses und sind leichter zu übersehen. Man kann in ihnen stets durch vollständige und durch unvollständige Verbrennung des Brennmaterials nach Belieben eine oxydirende oder reducirende Wirkung der Flamme hervorbringen. — Man benutzt wesentlich drei Arten von Schachtöfen. Dieselben sind dadurch unterschieden, dass a) die geschmolzene Masse entweder ganz innerhalb des Ofens, im unteren Theile des Schachtes angesammelt und von dort von Zeit zu Zeit abgelassen, abgestochen wird (Tiegelöfen, Fig. 12, S. 33), oder b) fortwährend durch eine oder zwei Oeffnungen im untersten Theile des Schachtes (Augen) nach einem oder zwei ausserhalb des Ofens gelegenen Tiegeln abgelassen (Spuröfen, Fig. 29), oder c) zum Theil ausserhalb, zum Theil innerhalb des Ofens angesammelt wird (Sumpföfen, Fig. 30). Im letzteren Falle muss man das Metall von Zeit zu Zeit in einen sog. Stechherd abstechen. Schachtöfen, aus denen die Schlacke durch ein immer offenes Loch fortwährend in dem Maasse abfliesst, als sie gebildet wird, während das Metall sich im Innern ansammelt, heissen Oefen mit „offener Brust", solche, aus denen Schlacken und Metall gleichzeitig periodisch abgestochen werden, Oefen mit „geschlossener Brust".

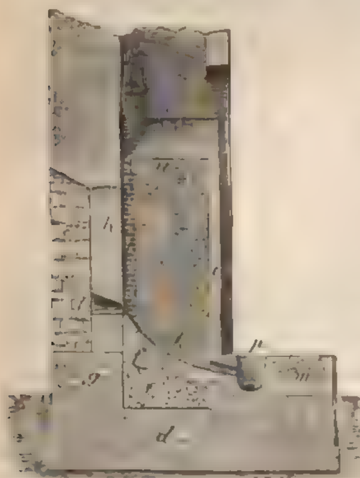


Fig. 29.

Alle Heizapparate für metallurgische Zwecke sind aus feuerbeständigem Material gefertigt.

Um den Gang im Ofen zu einem gleichmässigen zu machen, werden reichere und ärmere Erze gemischt (gattirt). Die Vermischung des Erzes mit denjenigen Hülfsstoffen (Zuschlägen, z. B. Kohle, Eisen, Schlacke bildenden Stoffen und Flussmitteln), welche mit ihm in Reaction treten und die Abscheidung des Metalles bewirken sollen, heisst: das Beschicken, die auf einmal in den Ofen eingegebene Menge: Gicht oder Charge, die in einer bestimmten Zeit (in der Regel 12—24 Stunden) verarbeitete Menge: die Schicht.



Fig. 31.

Chemische Aufsicht. Die analytischen Bestimmungen der Erze, Zwischen- und Hüttenproducte werden analog dem Hüttenprocesse selbst, auf trockenem (meistens) oder auf nassem Wege vorgenommen. Im ersten Falle handelt es sich um eine Verhüttung des Erzes im Kleinen, im zweiten um eine Analyse nach den gebräuchlichen Methoden. — Im Folgenden sollen bei den einzelnen Metallen nur die von den bekannten Verfahren abweichenden erwähnt werden.

1) Eisen.

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Eisen. Dasselbe wird am ausgedehntesten von allen Metallen verwandt, weil es sich in verschiedenen, besonders in drei Verhältnissen mit andern Elementen, namentlich mit Kohlenstoff, legiren oder verbinden lässt und in jeder dieser Verbindungen (Roheisen, Schmiedeeisen, Stahl) andere sehr werthvolle Eigenschaften besitzt, weil es ausserdem in leicht verhüttbarer Form (mit Sauerstoff verbunden) massenweis vorkommt. [Reines Eisen ist unschmelzbar, weich und nicht zähe genug, um sich verarbeiten zu lassen, daher unbrauchbar.] Schattenseiten des Eisens sind seine Leichtangreifbarkeit durch atmosphärische und andere Einflüsse und sein hohes spec. Gewicht. Es findet auch Verwendung zur Herstellung

anderer Erzeugnisse, z. B. Eisenvitriol, Blutlaugensalz, Berlinerblau.

Wenn der Kohlenstoff bei der Behandlung der Eisenarten mit Säuren ungelost zurück bleibt, so bezeichnet man ihn als *graphitartig* oder *mechanisch* beigemengt, wenn er unter Bildung von Kohlenwasserstoffen theilweise verschwindet, nennt man ihn *chemisch gebunden*. Der im Eisen graphitartig enthaltene Kohlenstoff ist immer vorher chemisch gebunden gewesen, daher durch Abscheidung aus letzterem entstanden. – Die *chemische Constitution des Kohlenstoffeisens* ist trotz lebhafter Discussion darüber noch nicht erschlossen. Sie wird sich voraussichtlich auch nur durch im Grossen ausgeführte synthetische Versuche erforschen lassen, da das Roheisen nicht die zur Untersuchung erforderliche Reinheit besitzt. (S. nebenstehende Tabelle.)

Das *graue Roheisen* wird, weil es billig, dünnflüssig, leicht bearbeitbar ist und die Formen scharf ausfüllt, zum Giessen (Gusseisen), das *weisse*, zum Giessen ungeeignete, weil es seinen Kohlenstoff in leicht entfernbarer Form enthält zur Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl verwandt (Frischereiroheisen). *Schmiedeeisen* dient, weil es sehr fest, dabei weich, zähe, geschmeidig und schweissbar ist, zu Gegenständen, welche grösste Festigkeit erfordern (Bänder, Reife, Schienen u. dergl.) *Stahl* wurde früher, weil er die Eigenschaften des Guss- und Schmiedeeisens in sich vereinigte, ja erhöhte und durch das „Härten" (mehr oder weniger rasche Abkühlung) nach Belieben mehr Eigenschaften von diesem oder jenem annahm, zugleich aber sehr theuer war, nur zur Fabrikation von Instrumenten und Werkzeugen benutzt. Neuerdings verdrängen billigere, wenn auch weniger vorzügliche Stahlsorten (Massenstahl) mehr und mehr das weniger harte und darum abnutzbarere Schmiedeeisen. [Eisenbahnschienen mit Kopf von Stahl halten zehnmal so lange und sind nur 10—12 Proc. theurer als schmiedeeiserne. Die Massenstahlproduction hat sich in Deutschland seit 1860 nahezu auf das Siebenfache erhoben. Sie betrug 1871 175000 T. und übertraf die von England um 50000 T., die von Frankreich um mehr als 100000 T.]

Statistik. 1874 wurden etwa 12500000 T. Roheisen im Werthe von 2460 Mill. M. erzeugt. [Diese Masse wurde in Gestalt eines Schienengleises die Erde dreimal umgurten.] Davon lieferte Grossbritannien etwa die Hälfte, Nord-Amerika ein Fünftel, Frankreich ein Zwölftel, das deutsche Reich etwa ein Achtel. [Im letzteren wurden in 159 Werken mit 253 Oefen und 20250 Arbeitern mit 1350000 T. Koks und 50000 T. Holzkohle, 1300000 T. Roheisen dargestellt (davon zwei

Eigenschaften der Eisenarten.

	Roheisen: weisses oder Frischerei-Roheisen	Roheisen: graues oder Giesserei-Roheisen	Stahl	Schmiedeeisen oder Stabeisen
sehen	silberweiss, glanzend	hell- bis dunkel-schwarzgrau	licht grauweiss, nicht sehr glanzend	weissgrau, mehr od. wen. glanzend
tur	grobkörnig		feinkörnig	sehnig
. Gewicht . . .	7,1	7,5 7,6	7,5 -8,0	7,6
lenstoffgehalt .	3,5—5,9 Proc.	3,15—5,93 Proc.	0,75—1,80 durch Bor, Titan, Wolfram theilweis vertretbar,	0,1—0,5
lungsweise des ohlenstoffs . .	vorwiegend chemisch	vorwiegend mechanisch	chemisch und mechanisch	chemisch
alt an anderen lementen. . . . (efel, Titan, Phos-r, Mangan u. A.)	(reiner) 8—11 Proc. (weniger rein)		0,08—0,20 Proc.	0,2—0,3 Proc.
rbeitbarkeit . .	sprode		sprode u. elast. (hartbar)	elastisch
	(harter) hart (weniger hart)		hart und weich (hartbar)	weich
	fest (weniger als Schmiedeeisen)		am festesten	fester als Roheisen
	nicht schmiedbar		schmiedbar	
	schmelzbar *) In der Hitze		schwer schmelzbar	
nelzpunkt . . .	breiig 1400—1500°	dunnflussig 1600—1700°	1800°	2100°

Preis für die Tonne Eisenmetall im Erz: 6 M., als Roheisen 60 M., als waare 180 M., als Stabeisen 200 M., im Blech 220 M., im Draht 420 M., als stahl 540 M., als Messerklingen 30000—42000 M., als feinste Uhrfedern unge- 120 Mill. M. (vierhundertmal so theuer wie 1 T. Gold).

*) Manganhaltiges Roheisen (weisses) geht wie das graue Roheisen plötzlich in den vollkommen flus- Aggregatzustand über.

Drittel als Frischereiroheisen, ein Siebentel als Stahl-, das übrige als Giessereiroheisen).]

Nebenproducte. Schlacken verschiedenster Art (S. 145).

Rohstoff. Eisenerze und Hüttenproducte, welche das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten.

Fabrikation. Aus dem Rohstoff wird durch Behandlung mit Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen bei hoher Temperatur Roheisen und zwar bei höherer graues, bei niedrigerer weisses erzeugt. Aus letzterem gewinnt man durch Entfernung von Kohlenstoff und der grössten Menge der fremden Elemente mittelst atmosphärischen Sauerstoffs und verschlackender Stoffe Schmiedeeisen. Durch weniger weitgehende Entkohlung sehr reinen, manganhaltigen weissen Roheisens, oder durch Wiedereinführung von Kohlenstoff in Schmiedeeisen, oder durch Verschmelzung von Roh- und Schmiedeeisen erzeugt man Stahl. Die Industrie erstrebt neuerdings behufs billigerer Gewinnung das auch ursprünglich eingeschlagene Verfahren, Schmiedeeisen und Stahl direct aus den Erzen darzustellen.

Chemische Aufsicht. Rohstoff. Der Gehalt der *Eisenerze* an 1) Eisen wird entweder a) auf trockenem Wege (Nachahmung des Gewinnungsverfahrens im Grossen) oder b) auf nassem Wege und zwar meist maassanalytisch (mit Kaliumpermanganatlösung) bestimmt. 2) Mangan fällt man bei 50° C. aus der Lösung mit Brom als Superoxydhydroxyd und wägt es als Superoxyd. 3) Der Schwefelgehalt wird entweder durch Oxydation der Probe und Bestimmung des Schwefels als Schwefelsäure (nach Abzug der etwa vorhandenen Menge Schwefelsäure) oder durch Zersetzung des bei der Behandlung des Erzes mit kochender Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoff mit einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung, durch welche man es leitet, bestimmt. 4) Den Schwefelsäuregehalt ermittelt man in der salzsauren Lösung mit Bariumchlorid. 5) Phosphor wird als Phosphorsäure, die man zunächst mit Eisenchlorid oder mit Ammonmolybdat aus der salzsauren Lösung fällt, in bekannter Weise bestimmt. **Producte.** In den *verschiedenen Eisensorten* wird 1) der Eisengehalt, 2) der Mangangehalt wie in den Erzen ermittelt. 3) Den Schwefelgehalt bestimmt man gleichfalls wie dort aus der Menge von Kupfersulfid, welches durch den aus der Probe mit Säure entwickel-

ten Schwefelwasserstoff aus einer Kupferlösung gefällt wurde. Oder das zu untersuchende Eisen wird in Brom oder Kupferchlorid (zur Vermeidung einer Gasentwickelung) gelöst, die Lösung oxydirt und die dabei gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt. Eine sehr schnelle, annähernde Bestimmung ermöglicht Eggertz's colorimetrische Probe: Ein Streifen Silberblech, den man während der Auflösung der Probe in verdünnter Schwefelsäure in letztere hineinsetzt, wird je nach dem Schwefelgehalte schwach violett bis braun gefärbt. 4) Silicium und 5) Phosphor bestimmt man als Kiesel- bezhgsw. Phosphorsäure: Die Probe wird in Salpetersäure oder zunächst, um die Bildung von Siliciumwasserstoff zu vermeiden, in Brom gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, stark erhitzt, mit Natriumcarbonat geglüht, darauf Natriumsilicat und -phosphat mit Wasser ausgezogen, mit Salpetersäure angesäuert, wieder zur Trockne gebracht und erhitzt. Beim Behandeln mit Wasser bleibt bekanntlich das Kieselsäureanhydrid zurück, Phosphorsäure geht in Lösung. Beide werden in gewöhnlicher Weise bestimmt. 6) Kohlenstoff. Die Menge des bei der Behandlung mit Säuren nicht angegriffenen graphitartig gebundenen findet man durch Auflösen der Probe in kochender Salzsäure. Es bleibt dabei neben dem Kohlenstoff Kieselsäure und eine humusartige Substanz zurück. Die letzteren beiden lassen sich mit verdünnter Natronlauge beseitigen. Der Kohlenstoff wird durch Wägung, genauer durch Verbrennung und Wägung des dabei gebildeten Kohlensäureanhydrids als Kaliumcarbonat bestimmt. Die Menge des bei der Behandlung mit Säuren theilweise in Gestalt von Kohlenwasserstoffen verflüchtigten, chemisch gebundenen Kohlenstoffs findet man durch Abzug des graphitartigen von der Gesammtmenge. Die Gesammtmenge wird ermittelt (es giebt dafür zahlreiche Vorschläge) durch Auflösen des Eisens in Brom oder Kupferchlorid, wobei aller Kohlenstoff zurückbleibt und durch Verbrennung nachher bestimmt werden kann. Sehr rasch und auf 0,01 — 0,02 Proc. genau wird (namentlich für Stahlsorten) der Gehalt colorimetrisch nach Eggertz ermittelt: Eisen in chlorfreier Salpetersäure von 1,2 Volgew. aufgelöst, scheidet ein die Säure um so dunkler färbendes, Kohlenwasserstoff enthaltendes Product ab, je mehr Kohlenstoff es enthielt.

Man löst ein bestimmtes Gewicht der Probe (von innerhalb gewisser Grenzen bleibender Korngrösse) in einer bestimmten Menge Salpetersäure von vorgeschriebener Concentration und vergleicht nach dem Aufhören der Gasentwickelung (nach 2—3 Stunden) die Farbe der abgekühlten und vom Ungelösten getrennte Lösung in der Weise mit einer Normallösung, dass man zur ersten so lange Wasser titrirt, bis die Farbe der letzteren genau erreicht ist. Die Normallösung wird, da sich die Farbe einer Stahllösung ändert, durch Auflösen von gebranntem Zucker in gleichen Theilen Wasser und Alkohol hergestellt. — Die Probe gestattet nicht, Stahlsorten verschiedenen Ursprungs zu vergleichen. Sie ist namentlich auf den schwedischen Bessemerhütten in Gebrauch. Man hat auch (Blodget-Britton) eine ganze Reihe von verschieden nuancirten Normallösungen (von gebranntem Kaffe in Alkohol) zum Vergleich mit der zu untersuchenden Probe hergestellt.

I. *Roheisen.*

Erzeugnisse und Verwendung. Haupterzeugniss: Roheisen. Dasselbe ist spröde, grobkörnig, enthält 2.5—5.9 Proc. Kohlenstoff, 8—11 Proc. andere Elemente, welche aus dem Erz oder den Zuschlägen (z. B. Frischschlacke) stammen.

Davon sind Phosphor, Silicium, Schwefel, Mangan, Kupfer, Zinn in grösserer, Arsen, Aluminium, Calcium, Magnesium, Nickel, Cobalt, Titan, Chrom, Vanadin in kleinerer Menge vorhanden. Mit Ausnahme des Mangan beeinträchtigen sie die Festigkeit des Eisens. Die positiven unter ihnen, namentlich Mangan (und Kupfer) vertreten wahrscheinlich das Eisen, die negativen, namentlich Silicium, Arsen, Phosphor, Schwefel, Chrom, Wolfram, Vanadin, Titan, Zinn den Kohlenstoff, in der das Roheisen darstellenden Kohleneisenverbindung. Das Silicium ist vielleicht wie der Kohlenstoff in zwei verschiedenen Bindungsformen im Eisen vorhanden.

W e i s s e s R o h e i s e n ist silberweiss und glänzend (spec. Gew. 7,1). Es wird, weil es reiner von fremden Elementen als das graue Eisen ist, weil es allen Kohlenstoff (3.5—5.9 Proc.) chemisch gebunden, d. h. durch Oxydation leicht entfernbar enthält, weil es bei seinem Schmelzpunkt (1400—1500° C.) in der Regel (s. Anmerkung S. 157) breiförmig ist, zur Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl (Frischereiroheisen) verwandt. [Es ist als Gusseisen nicht zu verwenden, weil es nicht dünnflüssig ist, mit stumpfen Ecken und concaver Oberfläche erstarrt und sich wegen seiner Härte schlecht verarbeiten lässt.]

Die beste, an chemisch gebundenem Kohlenstoff reichste Art weissen Roheisens ist das S p i e g e l e i s e n. Es ist schön krystallinisch, glänzender, harter, bei höherer Temperatur (1500—1600° C.) schmelzend, aber dünnflüssiger und manganreicher (enthält bis

30 Proc. Mangan) als gewöhnliches weisses Eisen. Das Mangan schützt, weil es fast grade so oxydationsfähig wie der Kohlenstoff ist, diesen vor zu rascher Verbrennung. Es erleichtert daher die Darstellung von Stahl (Stahlroheisen). Das Spiegeleisen wird vielfach als eine chemische Verbindung aufgefasst. — Lukige, strahlige und blumige Flossen sind ärmer an chemisch gebundenem Kohlenstoff und Mangan, und dickflüssiger als Spiegeleisen, aber billiger darzustellen als jenes und sehr geeignet zur Darstellung von Schmiedeeisen, Glühstahl und hammerbarem Gusseisen.

Graues Roheisen ist hell- bis dunkel-schwarzgrau (spec. Gew. 7,5—7,6). Es enthält 3,15—5,93 Proc. Kohlenstoff und wird wegen seiner Dünnflüssigkeit (Schmp. 1100—1200° C.), weil es die Formen scharf und rein ausfüllt und weich genug zum Bearbeiten (Feilen, Bohren, Hobeln, Drehen u. s. w.) ist, zum Giesen (Giessereiroheisen) verwandt. Weil es fast allen Kohlenstoff (2,75 — 3,75 Proc.) mechanisch gebunden, daher schwierig entfernbar und meistens mehr fremde Elemente enthält als das weisse Roheisen, so ist es ungeeignet zur directen Erzeugung von Schmiedeeisen und Stahl.

Da, wo Schmiedeeisen aus grauem Roheisen dargestellt wird (beim sog. deutschen Frischen und beim Bessemerprocess), verwandelt man es innerhalb des Herganges vorher in weisses („feint" es).

Die besondere Brauchbarkeit des grauen Eisens liegt in seiner Dünnflüssigkeit, seiner Ausdehnung in der Nähe des Erstarrungspunktes, seinem geringen Schwindemass, seiner spec. Capillarität, seiner Dichtigkeit, seiner mit Festigkeit verbundenen Weichheit, seinem hohen Schmelzpunkte, und seiner hohen spec. Wärme.

Nach Rammelsberg ist die Verschiedenheit von grauem und weissem Roheisen durch die Verschiedenheit der in denselben enthaltenen isomorphen Mischungen der regulär-krystallisirenden Hauptbestandtheile des Eisens: Eisen, Kohlenstoff, Silicium und Phosphor bedingt.

Eine Legirung beider Eisenarten: halbirtes oder Forelleneisen liefert härtere aber dichtere Gussstücke, und kommt, weil die Erzeugungstemperatur eine niedrigere ist, billiger zu stehen als graues Giessereieisen.

Einfluss der fremden Elemente im Roheisen. 1—2 Proc. Silicium unterstützen beim Frischen die Abscheidung von Schwefel und Phosphor. Silicium ist wegen seines hohen pyrometrischen Wärmeeffectes im Bessemerstahlroheisen erwünscht. Mehr als 2 Proc. machen das Eisen härter und hammerbarer aber weniger fest. Je höher die Temperatur und die Silicirungsstufe der Schlacke ist, um so mehr Silicium tritt in das Eisen ein. Weisses enthält daher weniger (1/2 Proc.) als graues (2,5 Proc.) Die Aufnahme von Kohlenstoff wird durch seine Gegenwart erschwert. — Schwefel nimmt

dem Eisen Festigkeit und verschlechtert seine Giessbarkeit. Schwefelhaltiges Eisen schmilzt leichter, bleibt aber dickflüssig und erstarrt schneller. Schwefel wirkt der Aufnahme von Kohlenstoff und der Ausscheidung desselben als Graphit entgegen. Graues Eisen enthält selten mehr als 0,5 Proc., weisses selten über 0,05 Proc. — Phosphor macht das Eisen dünnflüssiger, härter, erhöht die Schärfe der Umrisse (er ist daher nicht schädlich im Gusseisen), beeinträchtigt aber, wenn der Gehalt an ihm mehr als 0,5 Proc. beträgt (weisses Eisen enthält daher nicht mehr) die Festigkeit und Elasticität. Ein Phosphorgehalt ist für Kunstgusswaaren, welche scharfe Umrisse erfordern, sehr erwünscht (Raseneisenstein scheint zur Herstellung solchen Eisens besonders geeignet). Für Maschinentheile, welche Stösse auszuhalten haben, oder weitere Bearbeitung (Abdrehen u.s.w.) erfordern, ist die Gegenwart von Phosphor der grösseren Härte und geringeren Haltbarkeit wegen nachtheilig. Hohe Temperatur unterstützt den Eintritt des Phosphors. — Aehnlich dem letzteren wirkt Arsen. — Mangan (Roheisen enthält etwa 4 Proc.) reinigt beim Frischen das Eisen, indem es Schwefel, Silicium und Phosphor unter Bildung von binären Verbindungen und Salzen verschlackt, das Eisen dadurch dichter, fester und schwerer schmelzbar macht. Es ist daher im weissen Eisen sehr erwünscht, nicht so im grauen, (weil es härter macht). Es unterstützt die Aufnahme von chemisch gebundenem Kohlenstoff. [Ist im Erze das Mangan als Oxydul vorhanden (z. B. im Spatheisenstein), so wirkt man seiner Verschlackung (zu der es sehr geneigt ist) bei der Darstellung durch Rosten der Erze (Bildung von schwieriger versalzbarem Oxydoxydul), durch kalkhaltige Zuschläge (Vorbeugung der Verschlackung), durch hohe Temperatur (zur Reduction), durch möglichst innige Berührung von Mangan und Eisen, (weil das letztere die Reduction des ersteren vermittelt) entgegen: 1) $MnO + FeO + C = Fe + CO + MnO$; 2) $MnO + Fe = Mn + FeO$; 3) $FeO + C = Fe + CO$.

Nebenproducte (bezhgsw. Abfall). 1) Schlacken, wesentlich Calciumsilicate. Sie werden verwandt zur Herstellung von Bausteinen, in gröblich zerkleinertem Zustande zur Portlandcement-Fabrikation, versuchsweise als Zusatz in der Glasbereitung, zur Gewinnung von Alaun u. A. [Zur Darstellung von Bausteinen presst man die Schlacken in geeignete Formen oder lässt sie in kaltes Wasser fliessen, wodurch Granalien entstehen, die nachher gemahlen werden.] Neuerdings erzeugt man durch Blasen eines Dampfstroms in horizontaler Richtung gegen den aus dem Ofen herunterfallenden Strahl flüssiger Schlacke Schlackenwolle (der Baumwolle sehr ähnlichsehend), welche als schlechter Wärmeleiter zur Umhüllung von Dampfleitungen u. s. w. dient und vor anderen ähnlichen Stoffen den Vorzug hat, dass sie unverbrennlich ist und durch Wasser (warmes wie kaltes) nicht angegriffen wird. — Die grösste Menge der Schlacken wird

nicht weiter benutzt. 2) Gichtgase, bestehend aus Kohlenoxyd (13 Volproc.), wenig Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, Kohlensäureanhydrid (16 Volproc.), Stickstoff (70 Volproc.), wenig Ammoniak (aus dem Cyan gebildet). 29—40 Proc. der Gichtgase sind brennbar. Sie werden zur Erhitzung des Dampfkessels (für das Gebläse), der Gebläseluft, zum Brennen des Zuschlagkalkes, Rösten der Erze u. s. w. verwandt. — Bunsen's und Playfair's Vorschlag, das Ammoniak aus den Gichtgasen durch Absorption mittelst Säure zu gewinnen, hat keinen Eingang gefunden.

Rohstoff. a) Eisenerze, welche das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten (oxydische Erze, Oxydate) mit durchschnittlich 30—40 Proc., nicht unter 15—20 Proc. Eisen. Sie werden namentlich von England, Belgien, Nordamerika, Schweden, Westphalen, Süddeutschland geliefert.

Haupterze: 1) Magneteisenstein FeO,Fe_2O_3 (Russland, Schweden, Norwegen, Nordamerika) Ausbeute: 70—85 Proc.; seiner Dichtigkeit wegen schwierig zu verschmelzen. 2) Hämatit, Rotheisenstein Fe_2O_3 (England, Frankreich, Deutschland) Ausbeute: 50—60 Proc.; besonders zu grauem Eisen geeignet. In krystallisirter Form: Eisenglanz (Schweden, Lappland, Elba) Ausbeute: 60—80 Proc.; gleichfalls besonders zu grauem Eisen geeignet. 3) Spatheisenstein, häufig mit Thon, oder Thon und Kohle verunreinigt, dann Thoneisenstein (Sphärosiderit) bzhgw. Kohleneisenstein genannt. (England [gewinnt daraus $^9/_{10}$ allen Eisens], Frankreich, Deutschland, Nord-Amerika) Ausbeute: 15—40 Proc.; meist manganhaltig, daher vorwiegend zu weissem Eisen verwandt. 4) Brauneisenstein Fe_2O_3, $3\,H_2O$ (Deutschland, England, Spanien, Sibirien, Brasilien, Nord-Amerika), leicht reducirbar, zu Guss- und Stabeisen verwandt. [5) Gelbeisenstein, ist ocheriger, thoniger Brauneisenstein.] — Aus phosphorreichen und daher zur Verhüttung ungeeigneten Erzen (fast aller Phosphor geht beim Schmelzprocesse in das Eisen) hat man neuerdings den Phosphor mitunter zu entfernen gelernt. In Böhmen werden z. B. die eisenreichen Chamoisite*), welche Aluminiumphosphat enthalten, durch Behandlung mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure davon befreit. Die Phosphorsäure macht man nachher durch Fällung mit Kalk nutzbar, die Thonerde wird auf Alaun (s. d.) verarbeitet.

b) Oxydische Hüttenproducte und Abfälle. 1) Schlacken aus der Schmiedeeisen- und Stahlgewinnung. 2) (Bisher in geringem Umfange) die zur Gewinnung von Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation abgerösteten Schwefelkiese (Kiesabbrände, Blue Billy), stets schwefel- und nicht selten auch kupferhaltig (s. d.). [Die

*) Eisenoxydulsilicat mit Eisenoxydulaluminat (63 Proc. Eisenoxydul).

meist Phosphorsäure enthaltenden Frisch- und Puddelschlacken ergeben in der Regel eine geringere Eisenqualität (Schlackeneisen).]

Fabrikation. Uebersicht. Die Darstellung von grauem und weissem Eisen ist nur dadurch unterschieden, dass letzteres bei niedrigerer Temperatur und aus reineren Erzen erschmolzen wird.

Eisen sättigt sich zunächst mit Kohlenstoff; es entsteht weisses Eisen. Bei Erhöhung der Temperatur geht der Kohlenstoff aus dem chemisch gebundenen Zustande in den graphitartigen über. — Weisses Eisen wird in graues durch rasches Umschmelzen, bedeutende Ueberhitzung, allmählige Abkühlung übergeführt. Graues in weisses (gefeint) durch langsames Umschmelzen, geringe Ueberhitzung. [Das Feinen besteht in einem oxydirenden Umschmelzen, um das Silicium zu verbrennen, gleichzeitig einen Theil des Graphits in den chemisch gebundenen Zustand überzuführen und einen anderen zu verbrennen.] Das Verwandeln des grauen Eisens in weisses kann ausserdem auch durch plötzliches Abkühlen (Abschrecken) und durch Glühen auf sog. Bratheerden (letzteres gleichfalls, um Silicium in Kieselsäureanhydrid zu verwandeln) geschehen.

1) Die Erze werden (meistens) geröstet und zwar einmal zur Entfernung flüchtiger Bestandtheile (Kohlensäureanhydrid, Wasser, Schwefel, Arsen); dann zur Oxydation des durch Verschlackung leicht verlorengehenden Eisenoxyduls zu Oxyd; endlich um sie mürber, poröser und dadurch den reducirenden Mitteln zugänglicher zu machen. 2) Das oxydische Product (häufig das Erz unmittelbar) wird durch Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Cyan (aus dem Stickstoff der Gebläseluft) in einem mittelst Brennmaterial von hoher Heizkraft und (in der Regel gewärmter) Gebläseluft eingeleiteten Schmelzvorgang reducirt, das Eisen mit Kohlenstoff verbunden und geschmolzen ($Fe_2O_3 + C_n = Fe_2C_{n-3} + 3\,CO$).

Es entsteht bei der Verbrennung schliesslich nur Kohlenoxyd, weil das vor den Formen (s. u.) gebildete Kohlensäureanhydrid sogleich unter Aufnahme von Kohlenstoff in Kohlenoxyd übergeht. Später wird Kohlenoxyd durch Aufnahme von Sauerstoff aus den Erzen wieder oxydirt, wobei indessen annähernd ebensoviel Wärme entwickelt als gebunden wird.

Um das reducirte Metall vor Berührung mit verunreinigendem Erz und der ihm begegnenden Gebläseluft zu schützen, erforderlichenfalls auch die im Erz vorhandene Gangart zu beseitigen, bildet man gleichzeitig durch der Beschickung gegebene Zuschläge eine das Metall umhüllende Schlacke, welche wesentlich aus Singulo-, Bi- und Trisilicaten (S. 145) von Calcium, Eisen, Mangan, Aluminium und

Magnesium besteht. Im Sammelgefässe trennt sich dieselbe wieder von diesem, weil sie spec. leichter als das Metall ist.

Uebersicht der Gewinnung von Roheisen.

Oxydische Eisenerze
(wenn flüchtige Bestandtheile enthaltend: geröstet)

(von flüchtigen Bestandtheilen freies Erz)
bei hoher Temperatur im Schachtofen
niedergeschmolzen:

bei höherer Temperatur, aus weniger reinem Erz		bei niedrigerer Temperatur, aus reinerem Erz	aus reinstem Erz
graues Roheisen		weisses Roheisen	Spiegeleisen
…s zu Gusseisen: …rderlichenfalls …geschmolzen	wenn zu Frischereieisen: gefeint		
Gusseisen	Frischereiroheisen		Stahlroheisen

Ausführung. Weisses Eisen wird dargestellt aus möglichst reinem Erz, bei nicht zu hoher Temperatur, daher in Schachtöfen mit niedrigem und weitem Gestell (S. 166); Spiegeleisen aus allerbestem manganreichem Erz bei langsamem Betrieb, mit basischer Beschickung, unter hohem Brennmaterialaufwand (um das schwer reducirbare Mangan nicht zu verschlacken); graues Eisen aus weniger reinem Erz bei hoher Temperatur mit viel gutem Brennmaterial, heisser Gebläseluft, in Oefen mit engem und hohem Gestell. Man braucht dazu längere Zeit als zur Darstellung von weissem Eisen, um den zuerst chemisch gebundenen Kohlenstoff in graphitartigen überzuführen. Ist ein auf weisses Eisen zu verarbeitendes Erz so unrein, dass die fremden Elemente (besonders Schwefel und Phosphor) die Darstellung eines guten weissen Eisens verhindern, so stellt man erst graues dar und verwandelt dieses dann in weisses (feint es s. o.). Die Verschlackung der Verunreinigungen findet bei niedriger Temperatur leichter statt, als bei höherer; es wird also das graue Eisen mehr Unreinigkeiten enthalten als das aus denselben Erzen erblasene weisse. Graues Roheisen wird auch in weisses übergeführt, wenn man ein hochgekohltes Product (Stahl, Feinkorn) erzeugen will.

Geröstet wird das aufbereitete Erz in Haufen, Stadeln, Flammöfen, meistens in Schachtöfen. [Siemens hat vorgeschlagen, diese Operation dadurch mit der folgenden zu verbinden, dass man

die Temperatur im obersten Theile des Schachtofens durch auch dorthin geführte gepresste Luft steigere.] Verschmolzen wird das Röstgut oder Erz in 14—35 M. hohen Schachtöfen, in der Regel Blauöfen, mit geschlossener Brust (S. 154). Die Schlacke fliesst durch eine röhrenförmige Oeffnung fortwährend ab, das Metall wird von Zeit zu Zeit, alle 4 Stunden etwa 2—4 T., aus dem Ofen abgestochen. Die älteren Oefen gleichen zweien mit ihrer Grundfläche aneinandergelegten, abgestumpften Kegeln, einem grösseren, oberen „Schacht" a—c Fig. 12, S. 33 mit der Einfüllöffnung, „Gichtöffnung" a Fig. 12 und einem in der Regel kleineren unteren, der „Rast" c—d Fig. 12, die auf einem runden oder viereckigen nach unten sich verengenden „Gestell" d—f Fig. 12 ruht. Im oberen Theile des Gestells liegen die mit Wasser gekühlten „Formen", welche zur Aufnahme der Düsen dienen. Im untersten Theile, f Fig. 12 dem „Heerde", sammelt sich das Schmelzproduct an. Die Schlacke fliesst beständig ab, das Metall wird durch das während des Betriebes mit Lehm verschlossen gehaltene „Stichloch" abgestochen. Den eigentlichen „Kernschacht" (d. h. das gesammte innere Mauerwerk des Ofens) umgiebt zum Schutz der „Rauhschacht". Zwischen beiden ist, damit der innere sich ausdehnen könne, ein kleiner, mit schlechtwärmeleitendem Stoff gefüllter Raum gelassen. Den neueren Oefen hat man eine tonnenförmige Gestalt gegeben, wodurch die scharfe Begrenzung der vorerwähnten Ofentheile weggefallen ist. Ausserdem erstrebt man in neuerer Zeit im Allgemeinen grössere Production durch erhebliche Vergrösserung der Ofendimensionen. — In den letzten 8 Jahren hat sich eine neue leichtere Construction (Büttgenbach) bewährt. Die Ofenwandung ist dünner, der Kernschacht steht frei, dadurch ist (keine Erhöhung, sondern) eine Erniedrigung des Brennstoffverbrauchs und Schonung des Ofenmaterials vor Ueberhitzung (durch die Luftkühlung) erreicht. Durch Blos- und Freilegung aller Theile ist die Möglichkeit gegeben, ohne Unterbrechung des Betriebs Reparaturen auszuführen. An Stelle des Stichloches gestattet ein von Wasser gekühlter Schlitz den Abstich der Schlacke in verschiedener Höhe und zweckmässige Ableitungseinrichtungen der Gichtgase (durch die Träger, welche die Plattform der Gicht tragen) gewähren eine vortheilhafte Benutzung der letzteren. Die Träger ruhen auf Wasserkästen, in denen sich der Gichtstaub absetzt und welche zugleich als Sicherheitsventil bei Explosionen dienen. Die Oefen sind in Deutschland, Oestreich und Frankreich eingeführt.

Zum Betriebe werden arme und reiche Erze meistens in nuss- bis handgrossen Stücken so gemischt (gattirt), dass die Beschickung durchschnittlich 30—50 Proc. Eisen hält; sie werden dann noch zur Schlackenbildung, je nach der Natur des Erzes, mit Kalkstein, neuerdings wohl gebranntem Kalk, sauren Silicaten oder Quarz versetzt (beschickt), so dass auf 1 Erz 0,5—2,0 Schlacke kommen [man erstrebt immer mehr basische, kalkreiche Schlacken] und in die

Gichtöffnung des in voller Gluth befindlichen Ofens in Mengen bis zu 1 T. abwechselnd mit Schichten Koks (1—3 Theile), neuerdings auch Steinkohle, zu bestem Product Holzkohle (dann weniger als von Koks) eingetragen („chargirt"). [Bei den neueren Oefen für Steinkohlenbetrieb werden die Kohlen im obersten Theile des Schachtes oder über demselben durch die Wärme der verbrennenden Gichtgase verkokt.] Die „Gicht" oder „Charge" gelangt (nach Scherer) 1) in die Vorwärmezone, Fig. 12 a—b (etwa 250° C.), der Röstprocess wird beendigt; 2) in die Reductionszone, Fig. 12 b—c (650—700° C.), es entsteht kohlenstofffreies Eisen; 3) in die Kohlungszone, c—d Fig. 12 (1000—1500° C.), die Kohlung des Eisens etwa bis zur Stahlbildung (durch Cyan unterstützt) findet statt. [Nach Schinz beginnt die Kohlung des Eisens schon, sobald nur Eisen reducirt ist, bei 180° C.]; 4) in die Schmelzzone, d—e Fig. 12 (1500—1700° C.), das Mangan wird reducirt, das Eisen mit Kohlenstoff gesättigt, geschmolzen und von der gleichzeitig schmelzenden Schlacke umhüllt, um unversehrt die 5) Verbrennungszone e—f Fig. 12 zu durcheilen. Hier liegt die Wärmequelle (2200° C.). Die gepresste auf 200° C. bis 600° C. erwärmte Gebläseluft verbrennt den Kohlenstoff grösstentheils zu Kohlensäureanhydrid, welches in den oberen Zonen unter Herabstimmung der Temperatur wieder zu Kohlenoxyd reducirt wird. Hier wird auch Wasserdampf zersetzt und Kohlenwasserstoff und Cyan gebildet. Die das Eisen nachher verunreinigenden Elemente (Silicium, Phosphor, Aluminium, Calcium) werden aus ihren Verbindungen reducirt. [Durch Erwärmung der Gebläseluft nach dem Princip der Siemenschen Regenerativfeuerung (S. 153) mittelst der Gichtgase wird eine Ersparniss an Brennstoff um Einviertel bis Einhalb und gleichzeitig eine Erhöhung der Production erzielt.] Das Eisen gelangt 6) in den Heerdraum. Hier ist die Temperatur nur so hoch (1800° C.), dass das sich unter der Schlacke dort ansammelnde Metall bis zum Abstechen flüssig bleibt. Dies geschieht nach Abstellung des Gebläses durch Oeffnen des mit Lehm verschlossenen Stichloches mittelst eines spitzen Eisens, in verschiedenen grossen Absätzen, häufig sechsmal des Tages. — Die Gichtgase werden durch eine Glocke in der Gichtöffnung, oder durch Abzugskanäle an der Peripherie oder

durch Auffangen über der Gicht gesammelt und von dort abgeleitet. In der Regel dient die Glocke nur dazu, das Austreten der Gase aus der Gichtöffnung zu verhindern. Sie werden dann unterhalb derselben aus der Beschickungssäule selbst abgeführt. Häufig lässt man in diesem Falle auch die Glocke ganz weg. — Eine Gicht mit Holzkohle bleibt 6—16, mit Koks 25—40, mit Steinkohlen 48 Stunden im Ofen. Der Gang ist „gaar", wenn normal, „übergaar", wenn zuviel Brennstoff, „rohgaar", wenn zu wenig vorhanden war. — Explosionen in der Gasleitung, welche bei Undichtigkeit derselben durch Entzündung des dann mit Luft gemischten Kohlenoxyds entstehen können, lassen sich durch Einschaltung geeigneter Ventile vermeiden.

Das weisse Eisen und das weniger reine graue (s. u.) fliessen aus dem Ofen in aus Sand hergerichtete, oblongoide Formen und gehen dann in Gestalt gleichgeformter Barren in die Schmiedeeisen- und Stahl-, bezhgsw. Gusseisendarstellung. Reines graues Eisen fliesst bei Herstellung grösserer Stücke gleich in die vorgerichteten Façonformen, es wird für kleinere dahin in eisernen, mit Thon ausgestrichenen Giesspfannen getragen. — Das unreine graue Eisen wird, um es zu reinigen (namentlich von Silicium und überschüssigem Kohlenstoff) und dadurch feinkörniger, fester, dichter und gleichartiger zu machen, meistens in niedrigen Schachtöfen (Kupolöfen) unter Zusatz von verschlackenden Flussmitteln (und altem Eisen) noch einmal umgeschmolzen. Krigar hat den Kupolofen neuerdings wesentlich dadurch verbessert, dass er den vertical unter dem Schacht befindlichen Sammelraum für das niedergeschmolzene Metall neben diesen verlegte, hierdurch einer Schädigung der Güte des Eisens durch lange Berührung mit dem Brennstoff und mit ungeschmolzen hindurchgegangenen Eisenstücken, ferner Verlusten an Brennstoff durch Umhüllung desselben mit Schlacke vorbeugte und die Schlacke leichter entfernbar machte. Durch Verwendung von viel, aber schwach gepresstem Wind vermeidet er eine etwa zuweitgehende Entkohlung des Eisens. Die Ersparung an Koks beträgt 15—20 Proc.

Emaillirung. Um solchen gusseisernen Gegenständen, welche wie Kochgeschirre, Röhren und dergl. mit Stoffen in Berührung kommen, die das Metall angreifen, vor solchen Beeinflussungen zu schützen, bekleidet man sie an der Innenseite mit einer dünnen Glas- oder Porcellanschicht (Glasur), emaillirt sie: Zunächst wird

von dem zu überziehenden Gegenstande die ihn bedeckende dünne Oxydschicht durch verdünnte Schwefelsäure beseitigt (gebeizt), darauf eine leicht schmelzende Glasmasse (aus Borax, Quarz, Feldspath, Thon, Zinnoxyd) in Gestalt eines dünnen Breies aufgetragen und durch Erhitzen des Gegenstandes in der Muffel bis zum Schmelzen der Glasur festgebrannt. Manche Glasuren enthalten Zink- und Bleioxyd, die in Lösung gehen und dann schädlich wirken.

Hartguss. Wird gaares, lichtgraues Eisen mit hohem Kohlenstoffgehalt nicht zu heiss in dicke, gusseiserne Schalen (Coquillen) gegossen, so erstarrt der Guss plötzlich an der Oberfläche, wo er die stark wärmeleitende Form berührt, viel langsamer im Innern. Man gewinnt daher auf diese Weise Stücke mit einem Kern von zähem, grauen Eisen, aber mit einer wenige Dm dicken Schicht oder Schale von sehr hartem, weissen, strahligen Eisen. Hartguss findet zu Hartwalzen, Geschossen, Panzerständen, Glocken, Eisenbahnrädern, Weichen u. s. w. ausgedehnte Verwendung.

Tempern (adouciren, anlassen). Werden umgekehrt gusseiserne Gegenstände in einer schlecht wärmeleitenden Hülle (Koks, Lehm u. s. w.) geglüht und sehr langsam erkalten lassen, so werden dieselben weicher und verlieren ihre Spannung.

Hämmerbarer Guss (fonte malléable) s. auch Stahl S. 185. Glüht man Gussstücke bei Luftabschluss anhaltend mit oxydischen Stoffen, z. B. Rotheisenstein, Eisenoxyd (am raschesten, statt in 8 in 2 Tagen, wirkt Zinkoxyd), so lassen dieselben sich schmieden, löthen und härten, aber nicht schweissen und nur schwierig schmelzen. Der hämmerbare Guss findet ausgedehnte Verwendung (namentlich in Remscheid und Solingen) zur Anfertigung von Scheeren, Steigbügeln, Griffen u. s. w.

II. *Schmiedeeisen.*

Erzeugnisse u. Verwendung. Hauptproduct: Schmiedeeisen, [weil im Handel in Gestalt von Stäben, auch Stabeisen]. Dasselbe ist weissgrau, mehr oder weniger glänzend, von sehnigem, in dicken Stäben, welche nicht durch Walzen oder Schmieden ausgereckt wurden, körnigem Gefüge. Das sehnige Eisen wird durch Erschütterungen, rasche Abkühlung u. a. (s. u.) unter Beeinträchtigung der Festigkeit des Eisens körnig, indem die durch Bearbeitung nach einer Richtung ausgereckten Eisenkryställchen (die Fasern) Neigung besitzen ihre ursprüngliche Form wieder anzunehmen. Dies ist möglich, wenn das Eisen (durch Erhitzung, andauernde Erschütterung oder durch galvanische Ströme) eine Auflockerung erfährt. Spec. Gew. 7,6. Es ist fast unschmelzbar

(Schmp. 2100° C.), enthält 0,2—0,3 Proc. fremde Elemente (Schwefel, Phosphor, Silicium), 0,1 — 0,5 Proc. Kohlenstoff chem. gebunden; [je weniger Kohlenstoff es besitzt, um so weicher ist das Eisen. zuviel bewirkt Rothbruch]. Es ist rothglühend durchsichtig (Secchi) und von Gasen durchdringbar. Wegen seiner Festigkeit, Weichheit, Geschmeidigkeit, Streckbarkeit (es lässt sich kalt schmieden) und Schweissbarkeit (zwei Stücke lassen sich bei Weissgluth wie weiches Wachs vereinigen) wird es zu Gegenständen, welche grosse Festigkeit erfordern, verwandt (Schienen, Bändern, Reifen u. s. w.). Es ist vom Stahl dadurch unterschieden, dass es sich nicht härten, d. h. durch rasche Abkühlung hart machen lässt. Der Preis beträgt für die T. 10—15 M.

Einfluss der fremden Bestandtheile. 0,01 Proc. Schwefel bewirkt Rothbruch*) (geringere Festigkeit und Schweissbarkeit), ähnlich wirkt Kupfer. Phosphor (ebenso zu kaltes Hämmern) erzeugt Kaltbruch**), mehr als 0,3 Proc. Silicium: Faulbruch***). Verbranntes d. h. Eisenoxyd enthaltendes Eisen zeigt gleichfalls Kaltbruch. Kleine Mengen von Arsen beeinträchtigen die Schweissbarkeit.

Nebenproducte. Schlacken, welche theils beim Frischen selbst, theils im Roheisenbetrieb verwandt werden.

Rohstoff. Meistens reines, der reinigenden Wirkung wegen womöglich manganreiches weisses, mitunter auch graues Roheisen, selten reine Eisenerze. [Auch Schlacken und Kiesabbrände, die letzteren zum Heerdfuttern der Puddelöfen, werden verwandt.]

Fabrikation. Uebersicht. Aufgabe: Darstellung eines Erzeugnisses von bestimmtem Kohlenstoffgehalt und bestimmter Reinheit von andern Elementen (Phosphor, Silicium, Schwefel, Mangan). (S. nebenstehende Tabelle).

Beim Heerdfrischen und Puddeln werden Kohlenstoff und die fremden Elemente aus dem weissen Roheisen durch Oxydation (mittelst atmosphärischen Sauerstoffs) bei hoher Temperatur (1800° C.) entfernt. Kohlenoxyd entweicht, die weniger flüchtigen Oxyde der fremden Elemente werden durch das entstandene Manganoxydul (am wirksamsten) und geeignete Zuschläge (namentlich Fluorcalcium) verschlackt. Die Oxydation des Kohlenstoffs (zum Theil auch der anderen

*) Rothbruch gestattet Verarbeitung in der Kälte, aber nicht in der Wärme.

**) Kaltbruch lässt sich umgekehrt in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme schmieden.

***) Faulbruch erlaubt weder das eine noch das andere.

Darstellung von Schmiedeeisen.

aus sehr reinem Eisenerz, durch Entfernung des Sauerstoffs mittelst Kohlenstoff. (Reduction)			aus weissem (oder grauem) Roheisen, durch Entfernung des Kohlenstoffs und der fremden Elemente mittelst Sauerstoff. (Oxydation)			
durch Holzkohlenfeuerung mit Gebläse auf dem Heerd	durch Gasfeuerung im Rotator (Siemens u. A.)	durch Gasfeuerung im Schachtofen (Blair u. A.)	durch atmosphärischen Sauerstoff: auf dem mit Holzkohle geheizten Heerd, mit gepresster Luft	durch atmosphärischen Sauerstoff: in dem mit Steinkohle oder Generatorgasen geheizten Flammofen, mit durch den Zug eingeführter Luft	durch atmosphärischen Sauerstoff: ohne Brennstoffverbrauch, mittelst durch das geschmolzene Metall gepresster Luft	durch Sauerstoff in Gestalt von Eisenerz, welches zu dem geschmolzenen Roheisen gemischt wird
Rennarbeit Luppenfrischerei	Siemens Eisen (kohlenstofffrei, nur für darauf folgende Stahlerzeugung verwendbar)	Blair Eisen (kohlenstofffrei, nur für darauf folgende Stahlerzeugung verwendbar)	Heerdfrischeisen	Flammofenfrischeisen (Puddeleisen)	Windfrischeisen (Bessemereisen) [oft kohlenstofffrei; nur für darauf folgende Stahlerzeugung verwendbar]	Ellershausen Eisen
Ursprüngliches Verfahren (nur noch wenig ausgeführt)	Neuerdings behufs öconomischeren Betriebs ausgeführt		allgemein ausgeübte Verfahren			nur vereinzelt ausgeführt

Elemente) geschieht beim Puddeln ausschliesslich, beim Heerdfrischen theilweise mittelbar. Ein kleiner Theil Eisen wird zunächst oxydirt und tritt darauf (wie im Hochofen) seinen Sauerstoff an Kohlenstoff ab. Ausserdem wird zu diesem Zwecke Eisenoxyd (in Gestalt von Schlacken), dem Eisen zugesetzt. An den chemischen Vorgang: die Oxydation (Herstellung der „Luppe“, „Deul“, „Wolf“) schliesst sich ein mechanischer: Beseitigung der vom Eisen eingeschlossenen Schlacke durch Ausschmieden mittelst Hämmer-, Quetsch- und Walzwerke.

Das Heerdfrischen liefert theueres aber besseres Erzeugniss als das Puddeln. Es erfordert mehr und theuereren Brennstoff (Holzkohle), geht, weil man zur Zeit nur mit kleinen Mengen arbeiten kann, drei- bis viermal so langsam und der Betrieb ist weniger übersichtlich. Aber die „Luppe“ lässt sich besser als beim Puddeln, wo das Eisen fast staubförmig vertheilt und daher sehr innig mit Schlacke durchtränkt wird, ausschmieden und liefert daher ein dichteres, härteres, zäheres, zu den feinsten Verwendungen befähigtes Schmiedeeisen. — Die grösste Menge Schmiedeeisen wird durch Puddeln erhalten, nur beste Waare durch Heerdfrischen. Gutes Roheisen verliert, schlechtes gewinnt durch das Puddeln.

Ausführung. *Heerdfrischen.* Man verwendet sehr reines, weisses [nur für ein einzelnes Verfahren (s. u.) graues] Roheisen, weil Schwefel und Phosphor in unmittelbarer Berührung mit Kohle schlecht zu beseitigen sind. Der Heerd (Fig. 11 S. 32), ein aus Eisenplatten zusammengesetzter viereckiger Kasten, wird mit glühenden Holzkohlen gefüllt, darauf (kalte) Luft durch die in ihn mündende Düse zugepresst und die Eisenbarren (Gänzen) allmälig eingeschmolzen. Der das herabschmelzende Metall berührende Wind, zugesetzte, Eisenoxyduloxyd enthaltende „Gaarschlacken“, die gegen Ende des vorigen Frischens entstanden waren, ferner geeignete Zuschläge: Kalk, Schafhäutelsches Pulver (Braunstein, Kochsalz und Thon, welches Phosphor, Schwefel und Arsen durch Chlorirung beseitigt), wirken auf das fortwährend mit Brechstangen vor dem Gebläse gewandte und bearbeitete Metall („Rohaufbrechen“) oxydirend und verschlackend. Aus der zugesetzten neutralen Gaarschlacke wird durch das rasch oxydirte Silicium sauere „Rohschlacke“ (Bisilicat, mit 68 Proc. Eisen), welche abgezogen und in den Hochofenbetrieb geschafft wird. Das Eisen wird fortschreitend dickflüssiger, die Schlacke

zu basischer Gaarschlacke (Singulo-Eisensilicat + Eisenoxyduloxyd): $(2\,Fe_2O)\,SiO_2 + n(3\,FeO)\,Fe_2O_3$). Durch verstärkte Hitze (Gaaraufbrechen) wird die Schlacke von der Luppe getrennt und abgezogen und die letztere glühend unter den grossen Stirn- oder Brusthammer gezängt, d. h. von der noch aufgesogen enthaltenen Schlacke befreit. Man zertheilt sie in kleinere Stücke (Schirbel) und schmiedet diese unter Aufwerf- oder Schwanzhämmern zu den gewünschten Formen aus. Ausbeute 70—75 Proc.

Das deutsche Frischen, die sog. Dreimalschmelzerei, zu welcher graues Roheisen erforderlich ist, zerfällt in drei Perioden, 1) das Ganzeschmelzen: Verbrennung des Siliciums, d. h. Feinen, wodurch der Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff übergeführt wird, also weisses Eisen erfolgt, 2) das Rohfrischen, wobei ein dem Stahl gleiches Product erfolgt und die Verunreinigungen grösstentheils entfernt werden, 3) das Gaarfrischen. — 100 Kg. Schmiedeeisen erfordern 1—1,5 Cubikmeter Holzkohle*). Enthalt das Eisen Phosphor, so ist in der zweiten Periode eine niedrigere Temperatur (Rohgang) herbeizuführen, damit die gebildete Phosphorsaure leichter an Basen gebunden und nicht wieder reducirt werde. Aus hoch silicirter Schlacke scheidet Kieselsäure die Phosphorsäure wieder aus. — Die Zweimalschmelzerei oder das Wallonenfrischen erfordert bereits gefeintes Eisen, oder siliciumarmes, weisses Roheisen. 100 Kg. Schmiedeeisen bedürfen 0,75—1,1 Cbm. Holzkohle und heissen Wind. Ausbringen 80—90 Proc. des Eisens. — Die Einmalschmelzerei oder Schwahlarbeit verlangt reines (kohlenarmes), stahlartiges, manganhaltiges Eisen. Ausbringen 85 Proc., Kohlenverbrauch: auf 100 Kg. Schmiedeeisen 1 Cbm. Holzkohle.

Puddeln. Man verwendet weisses Roheisen. Die Puddelöfen (Fig. 13, 14 S. 34) [mitunter paarweis aneinandergebaut: Doppelöfen] sind Flammöfen (S. 33), deren Sohle aus einem flachen, viereckigen Eisenkasten besteht, welcher zur Schonung vor zu hoher Temperatur mit Gaarschlacken oder Schweissofenschlacken, oder mit durch Aussaigern von leichtflüssigen Phosphorsäureverbindungen befreiter Puddelschlacke (bulldog), auch mit reinen und reichen Eisensteinen oder Kiesabbränden (blue billy) ausgefüttert, gepflastert ist. Im letzteren Fall wird durch den Kohlenstoff des Roheisens Eisen reducirt und dadurch die Ausbeute erhöht. Die Puddelöfen werden mit Steinkohle, neuerdings vielfach mit Gasen (Öfen von Bicheroux sehr verbreitet), auch mit Generatorgasen geheizt. [Die abziehende Feuerung benutzt man

*) 1 Cbm. Holzkohle wiegt circa 200—240 Kg.

meistens zur Heizung vertikaler Dampfkessel für den Betrieb der Hammer- und Walzwerke].

150—300 Kg. Roheisen werden zur Erleichterung des Ganges mit Schmiedeeisenabfallen (Schrot), zur Verschlackung der fremden Elemente auch wohl mit Zuschlägen (Gaarschlacke, Eisenerzen, seltener Braunstein, Bleiglatte, meistens mit Flussspath) in etwa 25—45 Minuten bei geschlossener Arbeitsthür eingeschmolzen. Die Zugluft erzeugt auf der Oberfläche Eisensauerstoffverbindungen, welche einmal verschlackend wirken (die Schlacke fliesst ab), dann ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff des Eisens, in das sie nun bei geöffneter Thür fortwahrend eingerührt (gepuddelt) werden, übertragen. Kohlenoxydflammchen entstehen, die Masse geräth ins Schäumen, Kochen; es bilden sich in ihr kleine weisse Punktchen, anfangs von Stahl, die spater unter weiterer Entkohlung und Aussaigern von Phosphoreisen und Eisenphosphat (wodurch der Phosphor verschlackt wird), in Schmiedeeisen übergehen. Sie werden durch Zusammenrühren aneinandergeklebt (geschweisst) und so von dem noch flüssigen Roheisen getrennt. $1^{1}/_{4}$—$2^{1}/_{4}$ Stunden nach dem „Einsetzen" ist alles Roheisen in Schmiedeeisen verwandelt. — Um das beschwerliche Rühren mechanisch auszuführen, wird nach Danks, Spencer, Sillers u. A. das in einem Kupolofen vorgeschmolzene (neuerdings nur granulirte) Roheisen in einem Rotirofen (B Fig. 31), durch welchen



Fig. 31.

die Flamme von der Feuerung A hindurchschlagt, durch Drehung des Rotators bewegt, d. h. gepuddelt. [Schattenseite des Verfahrens ist, dass das Ofenfutter stark angegriffen wird und in das Eisen gelangt. Es lasst sich aus demselben beim Schweissen nicht ausschmelzen und reisst beim Auswalzen den Eisenstab der Lange nach auf.] — Leichter einführbar, weil nur eine Veränderung der bestehenden Oefen erforderlich ist und eine kleinere, daher leichter zu handhabende Luppe erhalten wird, ist Perrot's Verfahren: die Heerdfläche bildet eine, um ihre Horizontalaxe drehbare Scheibe, die etwas geneigt ist, so dass bei der Drehung (5—6 Rundgange in

der Minute) ein kleiner Theil von ihr nur ganz dünn mit Eisen bedeckt ist. Dieser wird bei Berührung mit der oxydirenden Flamme durch und durch oxydirt, beim Weiterdrehen in die Masse eingeführt und so zum kräftigen Uebertrager des Sauerstoffs gemacht. Der Heerd ruht auf einem kleinen Wagen.

Die wegen ihrer Grösse schwieriger als beim Heerdfrischen zu handhabende Luppe wird noch glühend unter dem Dampfhammer (in 7—10 Minuten) zu oblongoiden Barren gehammert und so von einem Theil der eingeschlossenen Schlacke befreit. Die auf diese Weise gewonnenen Roheisenschienen walzt man zu drei Finger dicken Platten aus und legt diese, um aus ihnen den Rest der Schlacke zu beseitigen und grössere Stücke zu bekommen, zu je 10—20 auf einander (paquetirt), bestreut sie zum Schutz vor Verbrennen mit Lehm oder Thon und bringt sie in einem, dem Puddelofen ähnlichen „Schweissofen" zur Weissgluth. [Um das Bündel der Gluth allmälig näher führen und wenden zu können, besitzt der Ofen zwei Arbeitsöffnungen. Eine etwa 50 Proc. Eisen enthaltende, nicht brauchbare Schlacke fliesst ab.] Die einzelnen Platten werden zu einem Barren vereinigt, aus dem durch Stirnhammer und Quetschwerke [Hammer sind effectvoller, aber theurer und arbeiten langsamer als Quetschwerke] der Rest der Schlacke beseitigt wird, um die Platten dann zwischen gusseisernen, cannelirten, immer enger werdenden Walzenpaaren auszurecken und zu strecken.

Die eisenreiche Puddelschlacke kann wie Frischschlacke beim Hochofenprocesse Verwendung finden, namentlich wenn dieselbe zuvor durch Saigerung phosphorärmer gemacht ist. Neben der Gewinnung des Eisens wird hierbei eine zweckmässige Auflockerung der Beschickung erreicht. [Zur Saigerung der Schlacke wird dieselbe oxydirend in Stadelöfen erhitzt. Die den grössten Theil der Phosphorsäure an Eisenoxydul gebunden enthaltende, ausfliessende Schlacke bleibt unbenutzt (Saigerschlacke). Die zurückbleibende, schwerschmelzende (Dörnerschlacke), welche viel Eisenoxyd enthält, geht in den Hochofen zurück.]

In den Walzwerken befinden sich meist drei Walzen über einander; die oberste und unterste bewegen sich in gleicher, die mittelste in einer diesen entgegengesetzten Richtung, so dass die Barren bezhgw. Stäbe von der einen Seite des Walzwerkes zwischen der obersten und mittleren hindurch auf die andere und zwischen dieser und der unteren zurück nach jener wandern können. Sie gehen durch immer engere Oeffnungen von verschiedenem Querschnitt, je nachdem man Quadrat-, Flach-, Band-, Nagel-, Façoneisen herstellen will. — Blech wird aus möglichst weichem und zähem Metall durch wiederholtes Hindurchziehen des glühend gemachten Flacheisens durch immer enger gestellte Walzen, selten durch Aushämmern (für Dampfkessel) gefertigt. — Dünnen Drath stellt man, nachdem besonders zähes und festes Eisen zu dickem Drath ausgewalzt ist, durch wiederholtes „Ziehen" des letzteren

durch immer engere conische, in Stahl gebohrte Oeffnungen her. Das Ziehen wird durch eine conische, den Drath aufwindende Trommel bewirkt. Den Drath erhält man durch Oel oder sehr verdünntes Hefewasser geschmeidig. Nach zwei- bis dreimaligem Ziehen bedarf er des Wiederweichmachens durch Glühen. Er wird vorher zur Herstellung einer vollkommen metallischen Oberfläche mit Schwefelsäure abgebeizt. Vor dem letzten Zuge leitet man den Drath durch eine schwach angesäuerte Kupfervitriollösung, wodurch er eine blanke, kupferfarbene Oberfläche erhält; soll er eisenfarbig bleiben, so wendet man statt dessen Bierhefe mit Oel, oder letzteres allein an.

Ein Frischheerd verarbeitet in 4—6 Stunden 120 Kg. Roheisen mit 200—300 Proc. Holzkohle und 25—28 Proc. Eisenverlust. Ein Puddelofen liefert pro Tag 800—1700 Kg. Schmiedeeisen mit 100—150 Proc. Steinkohle und 10—16 Proc. Eisenverlust.

Siemens Verfahren. Das mit geeigneten Zuschlägen versehene Erz wird in einem Rotirofen (S. 174) mittelst in den letzteren geführter Generatorgase erhitzt, darauf die zur Reduction erforderliche Menge Kohle in zerkleinerter Gestalt zugesetzt und sobald sich Kohlenoxyd entwickelt, kein Gas mehr, sondern nur noch Luft eingelassen, damit ersteres keine Kohlung des Eisens bewirken könne und zugleich eine vollständige Ausnützung des Brennstoffs (Verbrennung zu Kohlensäure) erreicht werde. — *Blairs Verfahren* ist durch mehrjährige Praxis bewährt. Das mit der zur Reduction erforderlichen Menge Kohle versetzte Erz erhitzt man in vertikalstehenden Cylindern, welche durch Generatorgase von aussen, in ihrem oberen Theile auch von innen geheizt sind. Die Cylinder werden in ihrem unteren Theile, um Reoxydation des Eisens zu vermeiden, gekühlt. Der erhebliche, beim Hochofenprocess durch Verschlackung bedingte Eisenverlust ist ausgeschlossen. — Den *Rennfeuerbetrieb* in Bengalen, wie er in ähnlicher Weise auch noch in Ungarn und der Türkei ausgeführt wird, beschreibt Dr. Ad. Gurlt *) in folgender Weise: Die Feuer sind 1 M. hoch, mit 0,8 bis 0,9 M. Wanddicke, haben eine runde Gicht von 0,6 M. Durchmesser und an den Formen einen elliptischen Querschnitt von 1,6 M. und 1 M. Durchmesser. Die Brust ist offen, wird aber während des Schmelzens mit Lehm geschlossen. Aus 55 bis 56 Kg. Magneteisenstein werden in 6—8 Stunden mit 0,8 Cm. Holzkohle vom Salbaum (Schorea robusta), 18,7 Kg. Schmiedeeisen ausgebracht, während die Schlacke bei 18—19 Proc. Kieselsäure noch 62—70 Proc. Eisenoxydul und -Oxyd hält.

Oberflächlich in Schmiedeeisen verwandeltes Gusseisen ist der hämmerbare Guss (s. S. 169).

III. *Stahl.*

Erzeugnisse und Verwendung. Haupterzeugniss: Stahl. Lichtgrauweisses, nicht sehr glänzendes Metall, spec. Gew.

*) In Hofmanns Bericht über die Fortschritte u. s. w.

7,5—8,0 (gehärteter Stahl ist spec. leichter als weicher). Seine Bruchfläche erscheint unter dem Mikroskop wie ein Haufwerk dicht nebeneinander und zwar parallel gestellter, nadelspitzenartiger Krystalle. Je kohlenstoffreicher und damit härter der Stahl ist, um so spitzer, je kohlenstoffärmer und damit weicher er ist, um so flacher, mehr lamellen- und facettenartig erscheinen die Krystalle. Er besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge chemischer Verbindungen von einerseits Eisen (vorwiegend) und anderen Metallen, welche dasselbe im Stahl in geringer Menge vertreten können (Nickel, Mangan, Chrom, Aluminium, Wolfram, Titan) mit andererseits Kohlenstoff (0,75—1,8 Proc., durchschnittlich 1,4—1,5 Proc.) und sehr kleinen Mengen anderer negativer Elemente (Silicium, Phosphor, Stickstoff, Schwefel). Der Kohlenstoff ist theils chemisch, theils graphitartig gebunden. Er lässt sich zum Theil durch Bor, Silicium und Wolfram ersetzen. Im Stahl sind überhaupt an sog. fremden (d. h. nicht Eisen und nicht Kohlenstoff) Elementen 0,03—0,2 Proc. vorhanden.

Einfluss fremder Stoffe. Wolfram und Titan erhöhen die Härte und den Schmelzpunkt ohne Beeinträchtigung der Festigkeit; Phosphor, Mangan und Silicium vermehren gleichfalls die Härte, die anderen erhöhen nur die Sprödigkeit.] Schwefel bewirkt, wenn von ihm mehr als 0,012 Proc. vorhanden, Rothbruch; er ist aber im Stahl nicht so schädlich wie im Schmiedeeisen, erniedrigt die Temperatur, bei der der Stahl schweissbar ist und vermindert die Schweissbarkeit überhaupt. Mehr als 0,04 Proc. Schwefel machen den Stahl unbrauchbar. In gleichem Sinne, aber noch schlimmer, wirkt Kupfer. Phosphor verringert, wenn von ihm mehr als 0,002—0,003 Proc. vorhanden sind, die Festigkeit, und zwar um so mehr, je kohlenstoffreicher der Stahl ist, er erhöht die Härte und die Schweissbarkeit (nach Wedding, nach Kerl hingegen vermindert Phosphor die Schweissbarkeit). Stahl, welcher mehr als 0,06 Proc. Phosphor enthält, ist unbrauchbar. Silicium beeinträchtigt, wenn mehr als 0,01—1 Proc. von ihm zugegen sind, die Festigkeit (mehr als die des Schmiedeeisens), es vermehrt die Härte. Bei einem Gehalte von 4 Proc. Silicium ist der Stahl unbrauchbar. Mangan scheint freien Kohlenstoff zu binden und dadurch den Stahl härter und schweissbarer zu machen, es erhöht den Schmelzpunkt. Ein Gehalt an Schmiedeeisen oder Roheisen bedingt Rothbruch, eingeschlossene Schlacke Faulbruch.

Der Stahl vereinigt in sich die Eigenschaften des Guss- und Schmiedeeisens. Er ist hart, schmelzbar (Schmp. 1850° C.), fest (fester als Stabeisen), elastisch, schmiedbar und schweiss-

bar; das letztere bei niedrigerer Temperatur und darum schwieriger als Stabeisen, weil der Stahl über rosaroth bis safrangelb erhitzt, verbrennt. Die Schweissbarkeit nimmt mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes ab. — Stahl lässt sich härten, d. h. durch mehr oder weniger rasches Abkühlen von höherer oder niedrigerer Temperatur beliebig hart machen. [Je höher die Temperatur beim Härten war, um so geringer ist die Härte. Je rascher die Abkühlung (durch mehr oder weniger gut wärmeleitende Flüssigkeiten) bewerkstelligt wird, um so grösser ist die Härte. Beim Härten wird, analog dem Verwandeln des grauen Eisens in weisses durch Abschrecken, mehr Kohlenstoff chemisch gebunden.]

Der grosse Fortschritt in der deutschen Stahlindustrie besteht in der Darstellung von für die Stahlbereitung geeignetem Rohstahleisen, im Giessen grosser und dichter Blöcke, in der Herstellung von Massenstahl und Façonguss.

Dadurch ist der Begriff Stahl, worunter man sonst im Gegensatz zu Schmiedeeisen nur ein sehr hartes, für Schneide- und derartige Instrumente geeignetes Material verstand, erweitert worden, indem man darunter jetzt überhaupt schmelzbares und daher dichtes und gleichartiges Metall (Grenzen: Rasirmesser, Eisenbahnschienen) versteht, während Schmiedeeisen unschmelzbar und durch Schlackeneinschluss ungleichmässig ist. Das Hauptunterscheidungsmittel zwischen beiden Gattungen bildet die dem Stahl allein eigenthümliche Härtbarkeit.

Man benennt die Stahlarten 1) nach der Art der Verwendung: A. Instrumentstahl (beste Sorte), B. Werkzeugstahl (Mittelsorte), C. Massen- oder Maschinenstahl (schlechteste Sorte); 2) Nach der Art der Darstellung und zwar *α*) der Rohdarstellung: A. aus Erz unmittelbar dargestellt: Rennstahl, Siemensstahl, Uchatiusstahl, B. aus Roheisen: (Glühstahl, hämmerbarer Guss), Heerdstahl, Puddelstahl, Bessemerstahl, (Ellershausenstahl, Heatonstahl, Hargreavestahl), C. aus Schmiedeeisen: Cementstahl oder Brennstahl (Wootz- und Damaststahl), Martinstahl; *β*) nach der Art der Raffinirung: A. Gärbstahl, B. Gussstahl.

Die theuersten aber besten (zu Instrument- und Werkzeugstahl verwandten) Sorten sind Cement- und Heerdstahl. Cementstahl gestattet am leichtesten die Ertheilung eines bestimmten Härtegrades. Dann folgt durch Umgiessen raffinirter Puddelstahl. Seine Güte verhält sich zu der des Heerdstahls wie die von Puddeleisen zu der von Heerdeisen. Er dient seltener zur Herstellung von Werkzeugstahl als zu der von Maschinenguss (Radreifen, Axen), zusammen mit dem Bessemerstahl und dem Martinstahl bildet er den Massen- oder Maschinen-

stahl. — Bessemerstahl bricht sich mehr und mehr Bahn als Ersatz des weniger gleichartigen, weniger festen, in Folge dessen weniger dauerhaften und schwerere Constructionen erfordernden Schmiedeeisens zur Anfertigung von Schienen, Wagenaxen, Blechen, Gussstücken. Er lässt sich nicht härten. [Die Herstellung von Bessemerstahl, richtiger Bessemereisen (1855 von Henry Bessemer erfunden) wurde 1863 zuerst in Deutschland ausgeführt und war hier bis vor nicht langer Zeit (ausgenommen die Georg-Marien-Hütte bei Osnabrück) von englischem Stahlroheisen abhängig. Jetzt wird der dritte Theil des verarbeiteten Rohstoffs aus spanischen, schwedischen, algerischen und deutschen Erzen hier erblasen. 72 Bessemerapparate verwandeln in Deutschland jährlich 500000 – 580000 T. Roheisen in 450000 T. Stahl (ein Eisenbahnschienengleis von fast 5000 Km. Länge!).] Martinstahl ist dichter, härter und zäher (daher zu Façonguss besser geeignet) als Bessemerstahl, er kann selbst zu gröberen Gegenständen, welche grosse Härte und Zähigkeit erfordern, anstatt des Werkzeugstahls benutzt werden. Er dient zu Façonguss für harte und sehr zähe Maschinentheile (Walzen, Axen, Bandagen), ferner zu nicht sehr feinen Werkzeugen (Bohrer, Feilen); er steht zwischen Bessemer- und Tiegel-, d. h. Puddel-Gussstahl. [Etwa 50 Oefen liefern in Deutschland täglich 200 T.] Uchatiusstahl verbindet grosse Härte und Stärke. Er wird namentlich zu Stampfen und Hämmern (in Schweden) verwandt. Hämmerbares Gusseisen (Feinkorneisen) steht zwischen Schmiedeeisen und Stahl und wird als billiger Ersatz für gewisse schmiedeeiserne und stählerne Gegenstände (Scheeren, Steigbügel, Griffe) verwandt (S. 169).

Nebenproduct bezhgsw. Abfall: Schlacken verschiedenster Art, welche theilweise wieder in den Hochofenbetrieb gehen.

Rohstoff. Je nach dem einzuschlagenden Verfahren (s. u.) reines Roheisen oder Schmiedeeisen, mitunter beide nebeneinander, selten sehr reines Erz und Oxydationsmittel.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung von Stahl besteht wie die von Schmiedeeisen in der Darstellung eines Eisens von bestimmtem Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff, aber noch grösserer Reinheit von fremden Elementen als jenes. Sie erfordert noch reineren, bei Schmelzverfahren aus Schmiedeeisen manganreicheren, Rohstoff oder manganreiche Zusätze zu daran armen.

Das Mangan wirkt nicht nur reinigend durch Verschlackung, sondern erzeugt wegen seiner Leichtoxydirbarkeit rasch eine dünnflüssige Schlacke, welche den Kohlenstoff vor Oxydation schützt, den Vorgang dadurch in die Länge zieht und leichter regulirbar macht. Mangan scheint auch die Ausscheidung von Graphit zu verhindern. Man verwendet dasselbe in Gestalt eines Zusatzes von (8—10 Proc. des Rohmaterials) Spiegeleisen, seltener durch ähnlich

zusammengesetzten Weissstahl oder auch Ferromangan (70 Proc. Mangan, 30 Proc. Eisen).

Wie bei der Schmiedeeisendarstellung schliesst sich an den chemischen Vorgang: die Herstellung von Rohstahl, ein mechanischer: Gleichartigmachen des Rohstahls und Befreiung von eingeschlossener Schlacke (Raffiniren des Stahls). Siehe die nebenstehende Tabelle.

Darstellung von Rohstahl. Heerd- und Puddelstahl werden entsprechend den beiden Schmiedeeisenarten, nur durch weniger weitgehende, noch mehr durch Eisenoxyd vermittelte Entkohlung und mit grösserem Verbrauch an Brennstoff gewonnen. Heerdstahl stellt man nur in der Nähe sehr reiner, leichtverschmelzbarer Erze und billiger Holzkohle dar (Steiermark, Kärnthen, Siegen, Thüringen). Bessemerstahl wird durch Pressung eines zuweilen erhitzten Luftstromes durch geschmolzenes, siliciumreiches Roheisen, welches aber nicht mehr als 0,05 Proc. Phosphor enthält, gewonnen. Die erforderliche Temperatur liefert die Oxydationswärme von Silicium (vorzugsweise) und Eisen. Dadurch wird ein Eisenverlust von 10—17 Proc. veranlasst. [Silicium bewirkt im Roheisen die Ausscheidung des Kohlenstoffs als Graphit, welcher nach der Verbrennung des Siliciums, z. B. beim Feinen, wieder in den chemisch gebundenen Zustand übergeht.] Die Entkohlung wird entweder sogleich nur bis zur Stahlbildung getrieben (Verfahren der partiellen Entkohlung, in geringerem Umfange ausgeübt), oder man erzeugt zunächst Schmiedeeisen oder kohlenstofffreies Eisen und aus diesem durch Zusatz von Spiegeleisen oder Ferromangan (s. u.), Stahl (Verfahren der Rückkohlung). Das Verfahren der partiellen Entkohlung ist billiger, das mittelst Rückkohlung sicherer. Das erstere wird bei manganreichem Roheisen viel in Deutschland und Oestreich, fast ausschliesslich in Schweden, das andere vorwiegend in England ausgeführt. Martinstahl (richtiger Martin-Simensstahl) gewinnt man ähnlich dem Bessemerstahl durch Verschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen-Abfällen (darin liegt das Oeconomische des Verfahrens), aber im Flammofen. Mit den Namen Réaumur und Uchatius verknüpfte Methoden, nach denen reines Roheisen mit Eisenschwamm oder mit Eisenerz verschmolzen werden soll, sind, weil zu grosse Abkühlung, zuviel Verschlackung von Eisen

aus Erz		aus Roheisen									aus Schmiedeeisen	
[durch Desoxydation und theilw. Kohlung]		aus Erz und Roheisen	[durch theilweise Entkohlung]						aus Roheisen und Schmiedeeisen		[durch Kohlung]	
mittelst Kohlenstoff		mittelst Sauerstoff							mittelst Kohlenstoff			
(analog der entsprechenden Darstellung von Schmiedeeisen)		aus Sauerstoff leicht abtretenden Verbindungen:			aus der Atmosphäre,				aus Roheisen		aus kohlenstoffreichen Stoffen	
		Erz	Braunstein	Salpeter								
durch Holzkohle- und Gebläsefeuerung auf dem Renn-Heerde	durch Gasfeuerung im Rotator	durch Schmelzen	durch Glühen	durch Schmelzen	durch Glühen	durch Schmelzen (analog der Schmiedeeisen-Darstellung)			durch Zusammenschmelzen		durch	
						auf dem Frisch-Heerd	im Flammofen	im Bessemerapparat	im Flammofen	im Bessemerapparat	Glühen in verschlossenen Kapseln	Schmelzen
Rennstahl	Siemens-Stahl	Uchatius-Stahl und Ellershausen-Stahl	Hämmerbarer Guss	Hargreave-Stahl und Heaton-Stahl	Glühstahl	Heerdstahl	Puddelstahl	Bessemer-Stahl (partielle Entkohlung)	Martin-Stahl	Bessemer-Stahl (Rückkohlung)	Cement-Stahl	Wootz- und Damast-stahl
ursprünglich, jetzt nur noch vereinzelt ausgeführt	neuerdings, behufs [illegible] Betriebs versuchsweise ausgeführt	nur noch vereinzelt ausgeführtes Verfahren	vereinzelt ausgeführt			allgemein ausgeführt						
						(seit lange ausgeübt)		in grosster Ausdehnung			(seit lange ausgeübt)	nur vereinzelt ausgeführtes Verfahren

stattfindet und der Betrieb zu unregelmässig ist, Versuche geblieben. Cementstahl wird nur aus bestem Schmiedeeisen erhalten (Dannemora, Ural), weil keine Schmelzung und daher auch keine Reinigung durch Verschlackung stattfinden kann. Man stellt denselben durch längere Erhitzung der in womöglich stickstoffhaltiges (thierisches) Kohlenpulver eingebetteten Barren bei Luftabschluss dar. Die Kohlung geschieht wahrscheinlich durch Vermittelung von Cyan. Das Verfahren, von England ausgegangen, wird namentlich dort und in Schweden ausgeführt.

Das *Raffiniren des Stahls* geschieht entweder wie das von Schmiedeeisen durch Ausschmieden: Gärbestahl (Gärben von Garbe, Paquet), oder durch Umschmelzen in grossen Tiegeln: Gussstahl. Das Gärben (oder Schweissen) des Stahls ist theuer, erfordert mehr Geschicklichkeit und liefert ein weniger gleichmässiges Erzeugniss; schlechte Stahlsorten verlieren noch durch das Gärben. Es findet theils bei solchen Sorten Anwendung, welche zu arm an Kohlenstoff sind, um geschmolzen werden zu können, theils aber auch dann, wenn eine Vereinigung verschiedener Stahl- und Eisensorten gewünscht wird (z. B. Eisenbahnschienen mit hartem Kopf und weichem Fuss u. s. w.). Das Giessen wird für Heerd- und Puddel- mitunter auch für Cementstahl benutzt. — Wird durch Umguss raffinirter Stahl noch ausgeschmiedet, so heisst er raffinirter Gussstahl.

Ausführung. I. *Darstellung von Rohstahl.* Heerdfrischstahl wird wie das Heerdfrischeisen dargestellt; der Heerd ist kleiner, der Boden desselben wird nicht aus Eisen, sondern aus feuerfestem Stein oder Sand gefertigt. Die Form liegt tiefer. Man arbeitet noch mehr mit Schlacken, mit weniger und weniger gepresstem Winde, und zwar hält man das Eisen unter dem Winde [bei der Schmiedeeisenfabrikation vor und über dem Winde], um den Vorgang zu verlangsamen und damit besser regeln zu können. Silicium, Mangan und Schwefel werden zuerst, der Kohlenstoff wird zuletzt abgeschieden. Die Abweichungen der Puddelstahldarstellung von der des Puddeleisens gleichen denen bei der Heerdarbeit. Die Oefen sind kleiner, man verwendet viel oxydirende Schlacke, um die Luft möglichst abzuschliessen. Ein Ofen liefert in 2 Stunden 150—180 Kg. Stahl mit 215 Proc. Steinkohle und 20 Proc. Eisenverlust.

Die Beseitigung der fremden Bestandtheile geschieht in derselben Reihenfolge wie beim Heerdstahl.

Bessemerstahl wird fast überall, ausser in Schweden wo man feststehende in der Sohle mit Düsen versehene Oefen verwendet, in grossen, eisernen, birnförmigen, mit feuerfestem Material ausgekleideten Gefässen (Convertern) (Fig. 31. umstehend), die in zwei Angeln beweglich aufgehängt sind, dargestellt. Im Boden, neuerdings auch an der Seite der Converter, befinden sich 7—13 Formen mit 7—13 Düsen, durch welche die gepresste Luft, eine der beiden Angeln durchziehend, eintritt. Mittelst Dampfkraft lässt sich das Gefäss leicht bewegen und in jeder Lage festhalten. Ein Converter misst im Lichten ungefähr 5 M. in der Höhe, 1.5—1.8 M. lichter Durchmesser und fasst 5—8 T.; in der Regel arbeiten je ein Paar nebeneinander. Als Rohstoff verwendet man graues, hochgekohltes Eisen mit 1.5—2 Proc. Silicium (zur Wärmeerzeugung); Mangan kann Silicium theilweis ersetzen. Nur das Silicium ist im Stande, die zum Flüssigerhalten des Metalles erforderliche Temperatur zu liefern. Lichtgraues oder stark halbirtes (also siliciumärmeres) Roheisen muss vor dem Einleiten in die Birne weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, d. h. in graues verwandelt werden; auch ist bei Anwendung siliciumärmeren Eisens stark erhitzte Luft erforderlich. Dunkelgraues Eisen erfordert wie beim Heerdfrischprocesse weniger Brennmaterial als helleres.

Bessemerprocess. Nachdem (bei Inbetriebsetzung) der Converter vorgewärmt ist, wird er geneigt, um durch seine Mündung das in einem Kupolofen (neuerdings auch wohl im Flammofen) vorgeschmolzene, in einer Rinne ihm zufliessende Roheisen aufzunehmen. Er wird bis zur Hälfte gefüllt, in die Ruhelage zurückgebracht, das Gebläse in Thätigkeit gesetzt und der Vorgang beim *Verfahren der Rückkohlung* in 20—30 Minuten vollendet. In der I. Schlack- oder Feinenperiode, sie dauert 5—6 Minuten, ist die aus der Mündung herausschlagende Flamme schwach leuchtend, röthlich braun bis gelb gefärbt. Es findet lebhaftes Funkensprühen statt, die Temperatur erhebt sich auf 2900° C., der graphitartig gebundene Kohlenstoff wird chemisch gebunden (das Eisen gefeint), es verbrennt nur wenig Silicium; Mangan und Eisen werden oxydirt. In der II. Koch- oder Stahlbildungsperiode, sie dauert 6—8 Minuten, ist die Flamme von Kohlenoxyd hellleuchtend blau; es findet lebhaftes Kochen, schwache Eruption feurig-flüssiger Schlackenmassen und Oxydation des Kohlenstoffs statt. In der III. Frischperiode, sie dauert 5—6 Minuten, entsteht unter heftigem Geräusch und unausgesetztem Funkensprühen — die Flamme ist namentlich an den Rändern violett, grünlich und bläulich gefärbt — Stabeisen oder

selbst verbranntes Eisen. Gegen Ende dieser Periode nimmt die Flamme rasch ab und hört plötzlich auf. Man neigt den Converter und lässt 5—10 Proc. Spiegeleisen bezhgsw. Ferromangan zufliessen. In etwa 5 Minuten ist der Stahl gebildet. [In dem Maasse, als man von vornherein manganreiches Roheisen verwendet, wird der letzte Act (Spiegeleisenzusatz) wie bei dem Verfahren der partiellen Entkohlung entbehrlich.] Der Converter wird wiederum geneigt, um seinen Inhalt in einen Behälter zu ergiessen, damit sich die Schlacke oben ansammele und der Stahl in stählerne Formen abgezogen werden könne. Man füllt die Formen rasch über die Hälfte und lässt dann langsam nachlaufen, um die Bildung von Blasen in den Gussstücken zu vermeiden. — Das Ende des Vorganges sowie der Verlauf werden spectralanalytisch verfolgt. In dem Augenblick, wo Mangan und damit die Linien im gelbgrünen und grünen Felde des Spectrums verschwinden und das letztere ein continuirliches wird, ist alles Roheisen in Schmiedeeisen übergeführt. Die Natriumlinie erscheint vom Schlusse der ersten Periode bis zu Ende des Processes. Das Spectrum ist nach Wedding nicht ein Kohlenoxyd- sondern ein Manganspectrum, dem die Linien des Eisens, der Alkalien u. s. w. beigemengt sind. — Das Ferromangan wird nach Bessemers Patent (kostspieligstes Verfahren) durch längeres Erhitzen von Gusseisengranalien, Mangansuperoxyd, gepulvertem Flaschenglas und Holzkohle in Graphittiegeln auf hohe Temperatur dargestellt. Je höher die letztere, um so grösser ist der Mangangehalt der Legirung. Henderson in Glasgow erhitzt auf der aus Kokspulver hergestellten Heerdsohle eines Simensschen Ofens ein inniges Gemenge von Mangancarbonat, Eisenoxyd und Holzkohlenpulver mit reducirender Flamme auf Rothgluth und gewinnt dadurch nach mehreren Stunden einen Eisen und Mangan enthaltenden Metallschwamm, welcher bei Weissgluth zu einem Regulus mit 20—30 Proc. Mangan zusammenschmilzt. Thomson setzt der Hendersonschen Masse, um eine die reducirten Metalle vor Oxydation schützende Decke zu erzeugen, auf 100 Th. Manganerz 30 Th. Kochsalz und 10 Th. Kalk zu.

Beim Verfahren der *partiellen Entkohlung* (schwedisches Verfahren) ist der in gleicher Weise vollzogene Vorgang schon in 4—10 Minuten vollendet. Es erfordert sehr reines, mit Holzkohle erschmolzenes Roheisen. Die erste Periode dauert 17, die zweite 8, die dritte 1—2 Minuten.

Zur Cementstahldarstellung werden die oblongoiden Barren jeder für sich in womöglich luftdicht verschlossenen Kasten aus feuerfestem Material (Retorten) in stickstoffhaltiges Kohlenpulver (Cementirpulver) eingebettet und langsam (in 8—10 Tagen) auf Kirschrothgluth (1000—1170° C.) angewärmt, ebenso lange darauf belassen und ebenso lange allmählig abgekühlt. Dabei findet eine Volumvergrösserung von 7,76 auf 7,71 spec. Gew. statt. Das feinkörnige, fadige Gefüge geht in ein mehr schuppiges über. Die Barren sind

mit kleinen Blasen bedeckt. Daher auch der Name Blasenstahl. Der Brennmaterialverbrauch beträgt 75 Proc. vom Stahl.

Zur Darstellung von **Martinstahl** werden je 900 Kg. reinen Roheisens auf dem Heerde eines mit Generativfeuerung versehenen Flammofens eingeschmolzen und jede halbe Stunde etwa ebensoviel (900 Kg.) weissglühende Schmiedeeisenabfälle zugegeben, bis das Metall eine teigige, dem Schmiedeeisen entsprechende Beschaffenheit angenommen hat. Darauf erfolgen wiederum mehrere Zuschläge von zusammen 800 Kg. Roheisen, um dünnflüssigen Stahl zu erzeugen. Jede Charge dauert 10 Stunden und liefert 3500 Kg. Stahl. Es werden täglich deren zwei gemacht. Man verliert 8—13 Proc. an Abbrand und Abfall.

Uchatiusstahl wird (namentlich in Schweden) durch Zusammenschmelzen von granulirtem weissem Roheisen mit Eisenerz und Braunstein in $1^{1}/_{4}$—$2^{1}/_{2}$ Stunden erhalten, hammerbarer Guss (S. 169) durch Glühen von weissem Eisen mit oxydirenden Stoffen, namentlich Rotheisenstein. Hargreave's, sowie Heaton's Stahl erzeugt man durch Zusammenschmelzen von Natriumsalpeter, Roheisen und Eisenoxyd und mehrmaliges Umschmelzen des Products, Wootz- und Damaststahl durch Glühen von aus sehr reinem Magneteisenstein direct durch Rennarbeit gewonnenem Schmiedeeisen in kleinen dicht verschlossenen Tiegeln mit Baumblättern. Der Stahl kommt dabei theilweis zum Schmelzen.

II. *Raffinirung des Stahls.* Gärben. Die Stäbe von Rohstahl werden in Bündel von gleichartiger Beschaffenheit sortirt, diese schweisst man zusammen, bringt sie unter den Hammer und reckt sie aus. Das Verfahren wird (2—5mal) wiederholt. Das Umschmelzen geschieht in geschlossenen, aus sehr feuerfestem Stoff gefertigten Tiegeln, häufig unter Zusatz von Kohle, Wolfram, Braunstein, in der Regel durch Koksfeuerung ohne Gebläse in 3—4 Stunden. Die Tiegel fassen durchschnittlich 14 Kg., bei Darstellung von Massenstahl bis zu 45 Kg.; sie sind nur dreimal brauchbar; der Ofen bedarf nach fünftägiger Benutzung der Reparatur. Das Ausschmieden geschieht wie beim Gärben. Gussstahl ist schwieriger schweissbar als Heerd- und Cementstahl.

Härten des Stahles. Man giebt den weichen Stahlgegenständen zunächst eine etwas grössere als die gewünschte Härte, indem man sie rasch im offenen Feuer, glühenden Sande, Glühofen (in Kapseln) rothbraun- oder kirschrothglühend macht und dann für höchste Härte in gut wärmeleitenden Flüssigkeiten (Salzlösungen, verd. Säuren, Quecksilber),

für niedrigste in schlecht leitenden (Oel, Talg, Wachs, Seife), für mittlere in Wasser (je kälter dieses, um so härter wird der Gegenstand) ablöscht. [Feilen werden in Lösungen, blanke Waffen und Messerschmiedewaaren in fettigen Flüssigkeiten, Federn und Sensen in geschmolzenem Talg, Damascenerklingen an ein rasch gedrehtes Rad gebunden, gehärtet.] Man nimmt dem Gegenstande dann den Ueberschuss von Härte durch das Anlassen d. h. durch Erwärmung in offenem Feuer, auf glühenden Platten oder in Metallbäder unter Beobachtung und Innehaltung der gewünschten Temperatur und Härte an der sog. Anlauffarbe (gelb für harte, blau für zähe und elastische Gegenstände).

Die Anlauffarbe muss sein blassgelb (220° C.) für chirurgische Instrumente; strohgelb (230° C.) für Rasirmesser, Federmesser, Grabstichel; braun (255° C.) für Scheeren, Meissel; purpur (277° C.) für Tischmesser; hellblau (288° C.) für Klingen und Uhrfedern; dunkelblau (293° C.) für feine Sägen, Bohrer, Dolche, schwarzblau (316° C.) für Hand- und Stichsägen.

Verstählung. Guss- und schmiedeeiserne Gegenstände, die nicht durch und durch, sondern nur in der äussersten Schicht aus Stahl zu bestehen brauchen, werden an ihrer Oberfläche dadurch in Stahl verwandelt, dass man sie (ähnlich der Cementstahlgewinnung) in pulverförmige Mischungen einbettet und glüht. Für gusseiserne Gegenstände sind die letzteren entkohlender Art: Braunstein (Eisenoxyd, Eisenerz), für schmiedeeiserne kohlender Art: Cementpulver, Blutlaugensalz, Colophonium s. a. Hartguss S. 169. Die Ausführung geschieht wie bei der Darstellung von Cementstahl, nur rascher (36—72 Stunden).

Eine ganz dünne Verstählung erreicht man durch Bestreuen des kirschrothglühenden Gegenstandes (z. B. einer Messerklinge) mit Blutlaugensalz oder mit Mischungen ähnlich wirkender Stoffe und rasches Abkühlen in kaltem Wasser. — Beim Stahlstich werden die Platten, um sie leichter bearbeiten zu können, oberflächlich in weiches Eisen verwandelt (entkohlt), dann gravirt und nun, um sie widerstandsfähiger beim Drucke zu machen, wieder in Stahl verwandelt (gekohlt).

Chemische Aufsicht s. S. 158.

2) Zinn.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte. Zinn, eines der nützlichsten, aber nur sparsam vorhandenen Metalle. Ein Gehalt von Eisen, Arsen, Antimon, Kupfer beeinträch-

tigt die Weichheit, ein solcher von Arsen und Antimon die Geschmeidigkeit, ein solcher von Blei, Eisen, Arsen und Kupfer die Farbe und den Glanz des Metalles. Je reiner es ist, um so stärker schreit es. Verwendung: 1) Wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, wegen seiner Leichtschmelzbarkeit (Schmp. 228° C.) und der Unschädlichkeit seiner Verbindungen wurde es, bevor die irdenen Waaren, namentlich Porzellan, in Gebrauch kamen, allgemein zur Herstellung von Hausgeschirr, jetzt noch zu der von Destillirblasen, Kühlapparaten u. dergl. verwandt. Man legirt es zu diesem Zwecke meistens mit Blei (s. Legirungen). Gegenwärtig wird es namentlich zum Ueberziehen weniger edeler Metalle, besonders von Eisen und Kupfer, benutzt. 2) Wegen seiner Dehnbarkeit (nur von Gold und Silber übertroffen) walzt man es zu dünnen Platten: Stanniol und unechtem Silberschaum; das erstere namentlich für den Beleg der Spiegel. Es wird dazu, um es fester und weniger leicht löslich in Quecksilber zu machen, mit etwas Kupfer legirt. 3) Wegen der Eigenthümlichkeit des Zinns in Verbindung mit anderen Metallen (namentlich Kupfer, Zink, Wismuth, Antimon) seine werthvollen Eigenschaften noch zu steigern, legirt man es mit diesen. Solche Legirungen: Bronze, Kanonen-, Glockenmetall, Argentan, Britannia-Metall, Metall für die Axenlager der Eisenbahnwagen sind härter, politurfähiger und klingender als Zinn (s. Legirungen). 4) Sehr ausgedehnt wird es zur Darstellung von Zinnverbindungen, welche als Beize und zur Erhöhung der Schönheit der Farben in der Zeugfärberei und Druckerei benutzt werden, verwandt, namentlich von Zinnsalz $SnCl_2 . 2H_2O$ und Natriumstannat $SnO(ONa)_2$. Mussivgold SnS_2 wurde früher zum unechten Vergolden benutzt. **Statistik.** England, Cornwallis, mehr noch Peru, Australien und Holland (Banca und Biliton) liefern die grösste Menge und das reinste Zinn (12250 T.), das Erzgebirge etwa 3000 T. Im deutschen Reiche wurden 1874 4986 T. eingeführt. Der Preis schwankte in den letzten Jahren zwischen 1760 und 3300 M. für die Tonne. **Nebenproducte.** Arsenigsäureanhydrid, mitunter auch Wismuth, wolframsaures Natrium, Kupfer.

Rohstoff. Zinnstein SnO_2 mit 78,6 Proc. Zinn. Das Erz kommt entweder auf seiner ursprünglichen Lagerstätte im krystallinischen Schiefer- und Massengestein auf Stock-

werken, Lagern, Gängen, namentlich in Cornwallis und im Erzgebirge vor oder findet sich auf secundären Lagern, dann reiner (natürliche Schlemmung), in Gestalt abgerundeter Körner im Seifengebirge (Seifenzinn, Waschzinn, Zinnsand, Barilla), namentlich auf Malacca, Banca, Biliton (Ostindien). — Das Erz ist sehr arm (enthält in Cornwallis 2 Proc., in Sachsen nur $^1/_3$ — $^1/_2$ Proc. Zinnsäure) nebst Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon, Arsen, Schwefel, Eisen, Zink, Wolfram, Molybdän u. A.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung besteht in der Reduction der Zinnsäure durch Kohlenstoff. Sie wird erschwert durch die grosse Menge von Schwefel-, Arsen-, Antimon- und gediegenen Metallen (Wismuth, Kupfer u. A.), die bei der hohen Temperatur, welche die Reduction der Zinnsäure erfordert, mit reducirt und in das Zinn eingeführt werden, ferner durch die Leichtoxydirbarkeit und Flüchtigkeit des Zinns, welche Verluste an eben reducirtem Metall (durch die Gebläseluft) herbeiführt, endlich durch die Leichtverschlackbarkeit des mit basischen und negativen Eigenschaften ausgestatteten Zinnoxyds. — Die Verhüttung zerfällt in 1) die möglichst ausgedehnte Aufbereitung des Erzes, dieselbe ist des hohen spec. Gewichts der Zinnsäure wegen nicht schwierig; 2) eine zum Theil in diesen Process eingeschobene Röstung, um aus den Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen (unter Zusatz von kohlehaltigen Substanzen), einerseits Schwefel und Arsen zu verflüchtigen, andererseits specifisch leichtere und darum leichter wegschlämmbare Oxyde herzustellen; 3) häufig, aber nicht immer (Cornwallis, Zinnwald) die Beseitigung von Wolfram durch Verschmelzen des Erzes mit Soda (oder Kochsalz). Das wolframsaure Natrium wird durch Auslaugen entfernt. Darauf folgt 4) (in Sachsen) die Entfernung von Wismuth, nebenbei Eisen und Kupfer durch Extraction des Productes mit Salzsäure (6 Proc.), [das Wismuth wird nachher aus der Lösung mit Wasser gefällt]. Den Gehalt des Zinnsteins an fremden Bestandtheilen drückt man so von neun Zehntel auf ein Zehntel herab. Das durch diese Reinigungsprocesse auf das Dreissig- bis Vierzig-, in Sachsen auf das Hundertundfünfzigfache angereicherte Erz wird 5) durch Kohle zu „Werkzinn“ reducirt und letzteres von noch vorhandenen fremden Metallen durch Saigern raffinirt. — Die

Uebersicht der Zinngewinnung:

Zinnerz
(Bergzinn und Zinnseifen)

aufbereitet

im Flammofen geröstet

weiter aufbereitet

erforderlichenfalls mit Soda verschmolzen und darauf mit Wasser ausgelaugt

gelöst: Wolframsaures Natrium

durch Concentration und Krystallisation gewonnen:

↓

wolframsaures Natrium

Rückstand: Erz

erforderlichenfalls mit Salzsäure behandelt

Rückstand: Erz

mit Steinkohle verschmolzen

(in England) in Flammofen

(in Deutschland) in Schacht (Spuröfen)

Werkzinn raffinirt durch

Saigern und Polen (England)

Blockzinn

oder

Pauschen (Deutschland)

Stangen- oder Rollen-Zinn

in Lösung: Wismuth-, Eisen-, Kupfer-Chlorverbindungen

mit Wasser gefällt

Niederschlag. Wismuthoxychlorid

reducirt

↓

Wismuth

gelöst: Eisen- u. Kupfer- Chlorverbindungen

mit Eisen gefällt

Kupfer

Schlacken und anderen Schmelzabfälle (Eisensauen, Flugstaub u. A.) gehen zur Aufbereitung zurück oder werden wieder mit neuem Erz zusammen oder für sich (Schlackentreiben) verschmolzen. (S. nebenstehende Tabelle.)

Ausführung. Das Rösten geschieht in Flammöfen, an die sich häufig (Sachsen) lange Canäle und Giftthürme zur Aufnahme des Arsenigsäureanhydrids schliessen; ebenso das Schmelzen mit Soda. Der Reductionsprocess wird mit Steinkohle und wenig Schmelzzuschlägen in England in Flammöfen, in Deutschland in Schachtöfen, [zur raschen Fortnahme des Metalles aus dem Einflusse des Gebläses in Spuröfen mit offenem Auge] vorgenommen. Flammöfen haben den Vorzug rascheren Betriebs, daher grösserer Production und grösserer Schonung des reducirten Metalles, weil kein Gebläse vorhanden; sie ermöglichen das Absetzen fremder Bestandtheile im Ofen. Das Metall muss aber länger dort bleiben, wird daher leichter verflüchtigt, leichter verschlackt und weniger rein. In Schachtöfen werden die fremden beim Rösten nicht beseitigten Elemente besser verflüchtigt, die fremden Oxyde weniger reducirt und in das Zinn eingeführt als verschlackt. — Das Saigern (in England) geht nur für weniger reine Sorten dem Polen voran. Es wird in den Erzöfen ähnlichen Flammöfen ausgeführt. Reines Zinn fliesst ab, die schwerschmelzbaren Metalle bleiben zurück. Das Polen geschieht durch Eintauchen von grünen Holzstangen in den mit geschmolzenem Metall gefüllten Läuterkessel. Das Metall kommt in eine wallende, sprudelnde Bewegung, bei der die leichter oxydirbaren Metalle durch die fortwährende Berührung mit der Luft oxydirt und als Schaum oder Bodensatz abgeschieden werden. — Das Pauschen (Deutschland) besteht im Ausgiessen des flüssigen Metalles auf eine etwas geneigte, mit Lehm überzogene Eisenplatte, auf der eine zinnreiche (36 - 85 Proc.), schwer schmelzende Legirung (Saigerdörner) zurückbleibt, während reines Zinn abfliesst. Der Process wird erforderlichenfalls wiederholt.

Chemische Aufsicht. Zur Prüfung der Zinnerze reducirt man die Probe mit Cyankalium, löst den entstandenen Metallschwamm in Salzsäure, fällt daraus das Zinn mit Zink, nimmt es wiederum in Salzsäure auf und bestimmt es durch Titrirung mit Kaliumpyrochromat bei Gegenwart von Jodkaliumkleister.

3) Zink.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Zink, in grösserer Menge vorhanden als das Zinn: es wird, weil es bei niedriger Temperatur (412° C.) schmilzt, glatte und feine Abrisse giebt, ausgedehnt zum Guss (selbst Hohlguss) an Stelle der theuereren Bronze, der Steinmetzarbeiten und Holzschnitzereien verwandt. Galvanische Verkupferung ver-

leiht dem Zinkguss das Ansehen von Bronze. Die Anwendung zu Kochgeschirren ist wegen der Leichtangreifbarkeit des Metalles ausgeschlossen; übrigens schützt eine dünne Carbonatschicht, mit der sich das Metall in feuchter Luft überzieht, den Kern. — Die Eigenschaft des spröden Metalls, etwas über 100° erhitzt dehnbar zu werden und im hohen Grade auch bei gewöhnlicher Temperatur zu bleiben, begründet die Verwendung von zwei Drittel der Gesammtproduction zu Blech an Stelle des theuren Kupfer- und leicht zerstörbaren Weiss- (Eisen-) blechs. [Ein Blei- und Eisengehalt beeinträchtigt die Walzbarkeit des Zinks.] — Zinkdraht besitzt grosse Geschmeidigkeit und leidet nicht wie Eisendraht durch Torsion, ist billiger als Kupferdraht, aber weniger fest als beide. — Das Zink liefert mit anderen Metallen, namentlich mit Kupfer und Zinn werthvolle, ausgedehnt verwandte Legirungen (Messing, Bronze, Tombak, Neusilber u. A. s. Legirungen). — Weil Zink grössere Affinität zum Silber besitzt als Blei, dient es in ausgedehnter Weise zur Entsilberung von silberarmem Blei (s. Silbergewinnung). — Ferner findet es Anwendung zur Erzeugung des galvanischen Stromes, zum Ueberziehen von Eisenblech und Draht, zur Darstellung von Zinkpräparaten (Zinkweiss, Zinkvitriol u. A.).

Nebenproducte: 1) Zinkstaub (mit einem Gehalt von 8—10 Proc. Zinkoxyd) zur Reduction in der Indigofärberei, als Anstrich für Eisen, zur Gewinnung von Cadmium benutzt. 2) Zinkofenrauch, gleichfalls zur Cadmiumgewinnung verwandt. 3) Destillationsrückstand, mitunter Rohstoff für weitere Metallgewinnung (Blei, Kupfer u. A.).

Statistik. Die Gesammtproduction betrug 1875 118200 T. Davon lieferte Schlesien mehr als ein Drittel, ganz Preussen etwa die Hälfte, die nächstgrösste Menge Belgien, dann folgt in der Production England. — 1873 wurde für 19 Mill. M. Zink aus Deutschland ausgeführt.

Rohstoff. (Zugleich für die Gewinnung von Cadmium) 1) Edler Galmei, Zinkspath, $CO.O_2Zn$, mit 52 Proc. Zink, vorzüglich in Kalkstein und Bitterkalk, Lager, Stöcke, Nester sehr verschiedener Formationen bildend (Schlesien, Rheinprovinz, Westphalen, Belgien, Spanien, Sardinien). 2) Zinkblende, ZnS, mit 66.9 Proc. Zink, meist mit anderen Schwefelmetallen auf Erzgängen (seltener Lager bildend), eingesprengt in den verschiedensten Gesteinen (Freiberg, Rheinpro-

vinz, Belgien, Schweden). [3) Kieselgalmei, $SiO_2 . O_2Zn, H_2O$.] 4) Rothzinkerz, ZnO (New-Jersey). 5) Zinkhaltige Abfälle und Rückstände von der Blei- und Eisengewinnung.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung besteht (nach der Aufbereitung des Erzes) in der Erzeugung von 1) Zinkoxyd: entweder durch Glühen von Galmei, wobei Kohlensäureanhydrid und Wasser entweichen, oder durch Rösten von Blende, wobei Schwefligsäureanhydrid fortgeht, und 2) Reduction des so erzeugten Zinkoxyds durch Kohlenstoff bezhgsw. Kohlenoxyd bei hoher Temperatur.

Das Glühen der Galmei bezweckt nicht nur die Entfernung der flüchtigen Bestandtheile, welche beim Reductionsprocess Wärme und somit Brennstoff unnütz verbrauchen, die Temperatur herabstimmen und zur Oxydation des Metalles Veranlassung geben würden, sondern es erstrebt auch eine Lockerung des Erzes zum besseren Eindringen des reducirenden Kohlenoxyds. — Da die Reduction bei einer höheren (1300° C.) als der Siedetemperatur (1200° C.) des Zinks stattfindet, so destillirt das Metall ab. Dabei wird stets ein kleiner Theil des Zinks wieder durch die in der Vorlage enthaltene Luft und Kohlensäureanhydrid oxydirt; es erfolgt daher anfänglich mit Zinkoxyd innig gemengtes pulverförmiges Zink (Zinkstaub). Um einer Oxydation durch Kohlensäureanhydrid möglichst vorzubeugen [sie findet bei einem gewissen Grade unter Weissgluth (1500° C.) statt], verwendet man einen Ueberschuss von Brennstoff, der letztere wirkt stets reducirend auf das Kohlensäureanhydrid. Cadmium (und Blei) destilliren im Anfang des Processes mit über. — Die Gewinnung aus Blende ist theurer, erfordert weit mehr Röstkosten als die aus Galmei, die Destillationsapparate werden mehr angegriffen und es erfolgt, weil die Erze unreiner sind, ein weniger reines Zink. Sie wurde früher, bei geringer Nachfrage des Metalls und weniger vollkommenen Apparaten weniger betrieben.

Man erstrebt wegen des grossen Verlustes bei der Zinkverhüttung auf trockenem Wege (16—18, früher 30 Proc). bislang erfolglos das Zugutemachen auf nassem Wege, z. B. durch Extraction des Erzes mit Salzsäure, Fällung des Eisens aus dieser Lösung durch Zinkoxyd, darauf des Zinkoxyds durch Kalk und Reduction desselben. [In der Rhenania bei Aachen wird die Blende vor dem Rösten dadurch von 8 auf 40 Proc. Schwefelzink angereichert, dass man ihr durch Behandlung mit den sauren Manganlaugen aus den Chlorentwicklern (s. Chlorkalkfabrikation) den Kalk entzieht.]

Ausführung. Das Glühen (Brennen) der *Galmei* geschieht für Stückerze in Schachtöfen mit continuirlichem Betrieb, für Feinerz in Flammöfen. Dieselben besitzen in der Regel zwei etagenartig übereinliegende Heerde, welche

die Flamme nach einander bestreicht. — Das Rösten der *Blende* erheischt wegen der Dichtigkeit des Erzes vorhergehende Zerkleinerung und fortwährende Bewegung desselben, wegen der Schwerzersetzlichkeit des dabei entstehenden Zinksulfats hohe Temperatur bezhgw. lange Dauer des Processes. Dadurch wird die Gewinnung des Schwefligsäureanhydrids sehr erschwert, es gelangt zu viel Luft mit in die Bleikammern. Nicht zersetztes Sulfat geht beim Reductionsprocesse, indem sich wieder Zinksulfid bildet, verloren.

Das Rösten geschieht in (Haufen) Schacht-, Flamm- (in der Regel zweietagig) und Gefässöfen, in den beiden letzteren, um das Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation zu gewinnen. Weil das Austreiben der letzten Theile Schwefel viel Brennstoff kosten und bedeutende Zinkverluste herbeiführen würde, lässt man 1—2 Proc. Schwefel im Röstgut. — In Gerstenhöfer's Schüttofen (S. 151) wird das Erz nur auf 6 Proc. Schwefel abgeröstet, es erheischt daher die Beendigung des Processes im Flammofen. In dem allgemein sich einführenden Ofen von Hasenclever und Helbig (S. 151) gelangt das im Gefässofen (Muffel) nicht ganz abgeröstete Material direct in einen damit verbundenen Flammofen. Von den 32 Proc. Schwefel des Erzes werden 20 Proc. als Schwefligsäureanhydrid gewonnen, 7 Proc. entweichen, 5 Proc. bleiben in der Regel in Form von Sulfat in dem Röstgut zurück. Dem Vorschlag, die Wärme zur Röstung der aus den Reductionsöfen abziehenden Feuerung zu entnehmen, hat die Praxis nicht entsprochen.

Die Reduction geschieht, da sich die zur Herabdrückung des Zinkverlustes sinnreich ersonnenen Schacht- und Flammöfen bis lang nirgends bewährt haben (mit viel Brennstoffverbrauch) in theuren Gefässöfen) aus feuerfestem Thon. Das Erz muss fein zerkleinert sein. Die Gefässe halten nur 4—6 Wochen. Bei alkalischen Erzen verwendet man Thone, welche keine freie Kieselsäure enthalten, für kieselige setzt man, um die Feuerbeständigkeit des Thones zu erhöhen, noch Quarzmehl zu. Beim Bau der Oefen wird, um letztere vor dem Angriff der Zinkdämpfe zu schützen, von (ungebundener) Kieselsäure möglichst freier Thon gewählt. In Deutschland verwendet man meistens Muffeln (schlesisches Verfahren), in Belgien Röhren (belgisches Verfahren). Neuerdings werden auch Muffeln und Röhren combinirt benutzt. Die absteigende Destillation in Tiegeln (englisches Verfahren) ist, weil sie zu viel Kohlen verbrauchte, fast ganz verlassen. — Das dampfförmig austretende Zink gelangt in geeignete Vorlagen, wird dort mittelbar durch die umgebende Luft abgekühlt und verdichtet.

Beim *schlesischen* Verfahren (in Schlesien, Westphalen, Belgien angewandt) werden etwa 72, aus feuerfester Masse gefertigte, ungefähr 2 Meter lange Muffeln a und a' (Fig. 34) in einem gewölbten Ofen (Fig. 33) in der Art aufgestellt, dass auf den beiden breiten Seiten desselben in zwei übereinanderliegenden Reihen je 18 Stück stehen

und die Flammen von zwei an der entgegengesetzten schmalen Seite befindlichen Feuerungen zwischen den Bänken hinziehen und so die Muffeln seitlich berühren. Die Flamme gelangt entweder durch



Fig. 33.

eine Oeffnung im Gewölbe ins Freie (altschlesisches Verfahren a', d' Fig. 33) oder zieht (wobei man sie besser ausnützt und so an Brennstoff spart), gegen das Gewölbe, kehrt von da, indem sie namentlich den unteren Theil der Muffeln vollständig umspielt, zum Heerd zurück und gelangt durch eine Oeffnung in letzterem in die Esse (schlesisch-belgisches Verfahren). Beim altschlesisch-belgischen befindet sich vor jeder Muffel, um das reducirte Zink aufzunehmen und vor der oxydirenden Luft zu schützen, eine kleine Vorlage d (Fig. 33), aus Chamottemasse, über die zum weiteren Schutz noch lose eine Blechdüte (Alonge) geschoben ist. — Die Muffeln werden der Reihe nach etwa alle 48 Stunden neu beschickt und etwa alle 24 Stunden „gezogen", d. h. aus der Vorlage wird nach Fortnahme der Blechdüte das dort angesammelte Metall e (Fig. 33) herausgezogen, in eine Form gegossen und dadurch zugleich geläutert; den dabei gewonnenen Zinkstaub reducirt man meistens nachher für sich. Beim altschlesischen Verfahren fliesst das Metall direct in Formen (a', d', s, Fig. 33). — Der Verbrauch an Kohlen, Erz, Thon verhält sich bei diesen drei Methoden wie die Zahlen 50, 35, 15.

Beim *belgischen* Verfahren liegen 70—150 Röhren oder Retorten, 1—1½ M. lang, 15 Ctm. weit, ungefähr 15 Kg. Erz fassend, an Stelle der Muffeln schräg in den übrigens gleich eingerichteten Oefen und werden vom Feuer rings umspielt. Auch sie sind in gleicher

Weise mit Vorlage und Alonge versehen und werden in gleicher Weise, nur öfter, geladen (manövrirt) und gezogen. — Bei der Verarbeitung von Kieselgalmei, welcher besonders gutes Metall liefert, arbeitet man, weil hohe Temperatur zur Zersetzung erforderlich ist, mit wenig (70) Röhren und directer Feuerung.

Vergleichung der schlesischen und belgischen Methode:

	Schlesische (Muffeln)	Belgische (Röhren)
Geeignetes Erz	ärmeres	reicheres
Anlagekosten	geringer	höher
Kohlenverbrauch	grosser	geringer
Verbrauch an Gefässen	geringer	grosser
erforderliche Zerkleinerung des Erzes	weniger fein	feiner
Arbeit	leichter	schwieriger
Production	geringer	grösser
Kosten	höher	ein Drittel bis ein Viertel niedriger.

Die Heizung geschieht mittelst Stein- oder Braunkohle auf einem Treppenrost, neuerdings immer mehr durch Gasfeuerung, wodurch sich die Ausbeute um 2 Proc. erhöht hat. Die Luft zum Verbrennen wird entweder nach Siemens (Regenerativfeuerung *) (Fig. 33), noch rationeller und allgemeiner dadurch vorgewärmt, dass man sie im Zickzack die heissen Ofenwandungen durchziehen lässt (Boëtius). — Zur Blechfabrikation wird das Rohzink noch zur Verschlackung der Verunreinigungen im Flammofen raffinirt.

Chemische Aufsicht. Zur Bestimmung des Zinkgehaltes der Erze (genauer und bequemer auf nassem als auf trockenem Wege) wird das Erz in Salzsäure bezhgw. Königswasser gelöst, die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden, ebenso Mangan und Eisen (z. B. durch Ammoncarbonat) und der Zinkgehalt dann mittelst titrirter Natriumsulfidlösung festgestellt.

Das Ende der Reaction wird durch Bleipapier oder durch Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid erkannt, aus welchem letzteren sich erst nach Ausfällung des Zinks schwarzes Eisensulfid abscheidet. Man stellt die zu einer solchen Schwärzung erforderliche Menge der Natriumsulfidlösung ein für allemal fest und bringt sie jedesmal in Abrechnung.

4) Cadmium.

Erzeugnisse und Verwendung. Cadmium, dasselbe wird zu leichtflüssigen Metalllegirungen (s. d.), z. B. Woods Metall: 3 Th. Cadmium, 4 Th. Zinn, 15 Th. Wismuth, 8 Th. Blei, Schmp. 70 ° C.), welche man zum Clichiren von Holzschnitten

*) Einrichtung der Siemens'schen Regenerativfeuerung s. S. 39.

und Stereotypplatten, als Sicherheitsverschluss bei Dampfkesseln, zu Metallbädern (Anlassen des Stahles) benutzt, verwandt; ferner zur Bereitung von Cadmiumamalgam als Zahnkitt. — Präparate: Cadmiumsulfid, CdS, wird als gelbe Malerfarbe (jaune brillant), „en pâte" zum Färben von Toiletteseife benutzt. **Statistik.** Jährliche Production: 110 Kg. in Engis (Belgien), 100 Kg. in Preussen.

Rohstoff. Das erste Destillat bei der Zinkgewinnung (Zinkofenrauch und Zinkstaub).

Fabrikation. (Selten auf nassem Wege.) In der Regel destillirt man wiederholt das cadmiumhaltige Zink (Zinkofenrauch und Zinkstaub) in Muffeln oder Retorten mit Holzkohle bei möglichst niedriger Temperatur (Rothgluth), da das Cadmiumoxyd früher als das Zinkoxyd zersetzt wird.

5) Blei.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Blei. Dasselbe wird a) wegen seiner Dehnbarkeit und Leichtschmelzbarkeit (Schmp. 325° C.) zur Herstellung von Röhrenleitungen und von Folie verwandt. Die Dehnbarkeit wird durch einen Gehalt an Bleioxyd, Arsen, Antimon, Zink, Wismuth sehr beeinträchtigt. [Die geringe absolute Festigkeit des Metalls, sowie die Giftigkeit seiner Verbindungen schliessen eine ausgedehnte Benutzung aus. Die Gegenwart geringer Mengen von Salzen im Wasser verhindert eine Lösung des Bleies; reines Wasser greift es unter Bildung von unlöslichem Hydrocarbonat an.] b) Wegen seiner Unangreifbarkeit durch Schwefelsäure ist es unentbehrlich bei der Fabrikation und Verwendung derselben. c) Wegen seiner Legirungsfähigkeit, namentlich mit Antimon, Zinn und Arsen, wird es zur Fabrikation von Letternmetall, Flintenschrot, Schnellloth, Orgelpfeifen, Zapfenlagern, Schiffsnagelmetall u. A. (s. Legirungen) benutzt. d) Wegen seiner Affinität zu den Edelmetallen, von denen es sich durch Oxydation leicht wieder trennen lässt, verwendet man es ausgedehnt bei der Gewinnung derselben. e) Bleipräparate (ein Kupfergehalt beeinträchtigt die Verwendung): namentlich Bleiweiss, Bleizucker, Mennige, Bleiglätte, Bleichromat. — **Nebenproducte:** Häufig Rohstoff zur Gewinnung anderer Metalle (Gold, Silber, Antimon, Kupfer u. A.), Schwefligsäureanhy-

drid. Arsenigsäureanhydrid. — **Statistik:** Production 1875: 274700 T. Davon lieferte das deutsche Reich und Spanien etwa je ein Fünftel, Grossbritannien etwas mehr; dann folgen Italien (ein Siebentel), Frankreich (ein Vierzehntel), Belgien, Oestreich-Ungarn, Russland, Schweden. — Von Preussen wird mehr als die Hälfte in der Rheinprovinz (Aachen, Cöln, Coblenz), ein Sechstel in Hannover (Harz), etwas weniger in Schlesien, das übrige in Hessen-Nassau und Westphalen gewonnen.

Rohstoff. Bleiglanz, PbS, mit 86,57 Proc. Blei. Derselbe kommt entweder auf Lagern in sedimentären Gesteinen, namentlich Kalkstein (in England, Spanien, Kärnthen, Schlesien [Tarnowitz], Rheinprovinz) vor, oder auf Gängen in den älteren krystallinischen Gesteinen (Oberharz, Nassau, Freiberg, Ungarn).

Aller Bleiglanz enthält Silber (0,01—0,09 Proc.), entweder als isomorphes Schwefelsilber oder als eingesprengtes Silbererz, der auf Gängen vorkommende ist ärmer an Silber, aber auch verhältnissmässig freier von anderen Metallen. Der auf Lagern ist silberreicher, enthält aber theils beigemengt, theils in Form isomorpher Verbindungen mit fremden Metallsalzen, namentlich Kupfer-, Schwefel-, Arsenikkies, Zinkblende, Antimonverbindungen, Fahlerz u. A. Der Bleiglanz wird auch zur Glasur von Töpferwaaren, als Streusand u. A. verwandt. — Ohne grössere hüttenmännische Bedeutung sind Weissbleierz $CO.O_2Pb$ und Bleivitriol SO_2O_2Pb.

Fabrikation. Uebersicht. 1) Verhüttung von Bleiglanz. Die Fabrikation zerfällt in I. die Darstellung von Werkblei (meistens silber-, auch etwas goldhaltig und verunreinigt durch fremde Metalle: Kupfer, Antimon, Arsen, Zink, Wismuth u. A.) und II. die Reinigung des Werkbleies von fremden Metallen (Raffinirung).

I. Die *Gewinnung des Werkbleies* geschieht entweder A. durch Röstarbeit oder B. durch Niederschlagsarbeit.

A. Röstarbeit. In derselben wird entweder a) (Röstreaction) bei nicht zu hoher Temperatur ein Theil des Bleisulfids durch atmosphärischen Sauerstoff zu Bleioxyd und Bleisulfat oxydirt: diese setzt man dann bei Rothgluth mit dem unveränderten Bleisulfid in Reaction; dadurch entsteht neben Schwefligsäureanhydrid Blei (Kärnthner und englischer Process):

1) Röstung bei Luftzutritt $3PbS + 3O^2 = 2PbO + PbS + 2SO^2$ und $2PbS + 2O^2 = SO_2.O_2Pb + PbS$; 2) wenn sich genug Bleioxyd und Sulfat gebildet hat: Röstung bei Luftabschluss $4PbO + 2PbS$

$= 3 Pb_2 + 2 SO_2$ und $SO_2.O_2Pb + PbS = Pb_2 + 2 SO_2$. Ausbente 80 bis 96 Proc.

Oder b) (Röstreduction) der Bleiglanz wird vollständig oxydirt und dann durch Kohle reducirt (französischer Process).

Die langsame Röstung bei sehr niedriger Temperatur erzeugt einen bedeutenden Ueberschuss von Bleisulfat, wodurch bei der Reactionsperiode hauptsächlich Bleioxyd resultirt: $PbS + 3 SO_2.O_2Pb = 4 PbO + 4 SO_2$, welches daher durch Kohlenstoff reducirt werden muss.

B. Niederschlagsarbeit. Der Schwefel wird dem Bleiglanz bei der erforderlichen hohen Temperatur durch Eisen entzogen: $2 PbS + Fe_2 = Pb_2 + 2 FeS$.

Das einfachste Verfahren, die Röstreaction, erfordert das reinste Erz (Kärnthen, England, Belgien), die Niederschlagsarbeit (Schlesien, Rheinprovinz, Oberharz, Cornwall) weniger reines. Man verwendet sie namentlich für kupfer- und antimonhaltiges, silberarmes Erz (weil das Silber grösstentheils in den Stein geht). Der Röstreductionsprocess wird am ausgedehntesten im Unterharz, in Freiberg, den Eifelhütten, Stolberg, Fahlun u. A. verwandt; man unterwirft ihm durch fremde Metalle und Erden, namentlich Kieselsäure, verunreinigte, kupferarme, silberreiche Erze. Mitunter werden mehrere der genannten Methoden combinirt.

II. Die *Reinigung des Werkbleies* wird entweder bei der Entsilberung (Abtreiben, Pattinsoniren, Entsilbern mit Zink, s. Silbergewinnung) oder durch Raffinirung (man saigert, oxydirt, verflüchtigt die fremden Metalle) vollzogen.

2) **Verhüttung oydischer Erze** (nur in geringem Umfange betrieben). Die Erze werden in der Regel mit dem Bleiglanz ohne weitere Rücksicht zu gute gemacht. — Die Reduction der als Abfall gewonnenen oxydischen Hüttenproducte, namentlich der Glätte, des Bleisulfats, der Raffinirungsabfälle geschieht mittelst Kohle [meistens im Flammofen], z. B. $PbO + C = Pb + CO$.

Ausführung. Allgemein werden bei der Bleigewinnung wegen der Flüchtigkeit des Metalles sehr hohe Temperaturen vermieden.

1) **Verhüttung von Bleiglanz.** I. *Gewinnung von Rohblei*, meist *Werkblei*.

A. Röstarbeit. a) Röstreaction (Kärnthner und eng-

lischer Process). Derselbe wird in Flammöfen (selten in Heerdöfen) vorgenommen. Der Betrieb in letzteren ist einfacher, gestattet Ersparung an Brennstoff, verursacht aber auch grosse Bleiverluste durch Verflüchtigung (Schottland, Spanien, Nordamerika). In der ersten (Röstperiode) bewirkt man bei 500—600° C. und geöffneter Ofenthür die Oxydation, in der zweiten (Reactionsperiode) bei erhöhter Temperatur und geschlossener Thür die Einwirkung der Sauerstoffverbindungen auf das Bleisulfid und damit die Abscheidung des Metalles. Die beiden Perioden werden bei der Ausführung nicht so scharf getrennt, sondern man wiederholt sie abwechselnd und öfter. Das Blei fliesst ab, der Rückstand wird immer oxydischer. Er wird in einer dritten (Rückstandsperiode) durch Kohle reducirt, um dann bei wiederum erhöhter Temperatur mit Sulfat oder Sulfid unter Bleiabscheidung in Reaction zu treten. — Die letzten Rückstände oder Schlacken (Bleisulfat, -sulfid und -oxyd) werden häufig durch Niederschlagsarbeit zu gute gemacht.

Man röstet entweder langsam und bei niedriger Temperatur (Kärnthner Process) oder rasch und bei höherer Temperatur (Englischer Process), ermöglicht durch letzteres Verfahren eine grössere Production, Ersparung an Brennstoff und Arbeitskraft, büsst aber an Blei und Silber durch Verflüchtigung ein. Das englische und das kärnthner Verfahren werden auch combinirt. Grosse Chargen bei niedriger Temperatur und langsamer Arbeit (Schlesien und England). — Die Gegenwart von Kalk bis zu 10 Proc. ist, weil dieser als Auflockerungsmittel wichtig ist, erwünscht. Ein Gehalt an Kieselsäure oder Silicaten wirkt höchst nachtheilig, weil sich dann schon beim Röstprocess niedrig schmelzendes Bleisilicat bildet und durch Umhüllung des Erzes die Reaction hemmt, ja unterbricht. Erhebt sich derselbe auf 4, ja bis auf 7 Proc., so arbeitet man in der Röstperiode, um die Bildung jener Silicate zu vermeiden, langsam und bei niedriger Temperatur, erzeugt in Folge dessen relativ viel Sulfat, welches in der Reactionsperiode die Bildung von viel Bleioxyd veranlasst. Dieses wird daher durch Kohlenstoffzusatz reducirt (Französischer oder Bretagner Process).

b) Röstreduction (Französischer Process). Da beim Rösten neben Oxyden Sulfate entstehen, welche im nachherigen Schmelzprocess und bei der Gegenwart von Kupfer Steinbildung (s. u.) und damit, weil viel Silber in den Stein geht, einen Silberverlust veranlassen, so verdrängt man bei silberreichen, kupferarmen Erzen durch Zusatz von Quarz oder Silicaten die Schwefelsäure durch Kieselsäure. Aus dem so entstandenen Bleisilicat wird beim Schmelzprocess

das Blei durch Eisen (aus eisenoxydulhaltigen Zuschlägen) verdrängt und reducirt. Beim letzteren hält man die Temperatur nicht zu hoch, damit die fremden Metalle nicht mit reducirt, sondern verschlackt werden. Neben dem Werkblei und der Schlacke entsteht eine auf dem Blei schwimmende, die fremden Metalle, namentlich das Kupfer enthaltende Masse (Stein oder Lech). Sie wird entweder wieder beim Erzschmelzen zugesetzt oder häufig zusammen mit der Schlacke durch wiederholte Röstung und darauf immer folgendes sog. reducirend-solvirendes Schmelzen verarbeitet, bis ihr Bleigehalt von 10 Proc. auf etwa 2 Proc. herabgebracht ist. Es resultirt bei Anwesenheit von Kupfer ein an diesem immer reicherer Stein, welcher zuletzt in die Kupferarbeit geht. — Die Schlacken werden je nach ihrem Gehalt wieder mit Erz oder Stein verschmolzen. — Enthält das Röstproduct Arsenikate, so bilden sich noch Arsenmetalle (Speise).

Das Rosten geschieht in Haufen, in Stadeln (an allen, oder an mehreren Seiten von niedrigen Mauern umgebene Röststätten), in Schachtöfen (auch Schüttöfen), Flammöfen (namentlich Fortschaufelungsöfen, in denen das Erz der Feuerung immer näher gerückt wird,) mit einem oder zwei Heerden, in Gefässöfen (Muffeln), womöglich mit Gewinnung des Schwefligsäureanhydrids zur Schwefelsäurefabrikation (dazu eignen sich nur Schacht- und Gefässöfen). Die Wahl hängt ab: von dem Grade der Vollständigkeit der Röstung (in Flamm- und Gefässöfen im Allgemeinen vollständiger, als in Haufen, Stadeln und Schachtöfen), von der Beschaffenheit des Materials, ob sich dasselbe in Stück- oder Schliegform befindet (für erstere sind Haufen, Stadeln und Schachtöfen, für letztere Flamm- und Gefässöfen angezeigt) und von dem Preise des Brennstoffs und der Arbeitskraft.

B. Niederschlagsarbeit. [Wegen der grossen Menge von dabei fallendem, silberreichen Bleistein ist das Verfahren nur unter besonderen Verhältnissen empfehlenswerth. (Oberharz)]. Der Process findet in der Regel in Schachtöfen statt. Nur bei sehr reinem Material, bei der Combination desselben mit dem kärnthner und englischen Process, namentlich zur Verarbeitung der bei jenem fallenden Rückstände benutzt man Flammöfen (Vienner Process).

Oefen und Ausführung gleichen der bei der Roheisengewinnung; die ersteren sind nur noch modificirt durch die Rücksicht auf die Flüchtigkeit des Bleies. Man verwendet Koks und Gebläse, arbeitet continuirlich, benutzt die Gichtgase, erwärmt die Gebläseluft aber nicht, arbeitet mit kalter Gicht, entzieht das Metall fortwährend

und rasch dem Ofen in vor demselben angebrachte Stechheerde. Die Beschickung wird je nach ihrer Natur durch Erden oder Kieselsäure so strengflüssig gemacht, dass die zur völligen Zerlegung des Bleisulfids erforderliche Temperatur erreicht wird. Man verwendet das Eisen (Schmiedeeisen wirksamer als Gusseisen) jetzt immer in Gestalt von eisenhaltigen Hüttenabfällen: Schlacken, Schwefelkiesabbränden, Stein (Kupferstein, dessen Kupfer zugleich gewonnen wird) und dergl. Aus diesen wird im Ofen selbst wie im Eisenhochofen das Eisen reducirt, dasselbe wirkt zum Theil aber auch als Oxydul verschlackend. Neben dem (event. silberhaltigen) Blei resultirt ein (meist noch silberhaltiger) Stein, welcher das gebildete Eisensulfid in Verbindung mit den im Erz vorhandenen fremden Sulfiden und neben diesem unabwendbar unzersetztes Bleisulfid (wenigstens ein Zwölftel von dem im Erz vorhanden gewesenen Blei) enthält. Dasselbe verbindet sich gleichfalls mit dem gebildeten Eisensulfid, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur war. Der Stein und die Schlacke werden sowohl einem Röstreductionsprocesse unterworfen, wie auch (ihres Eisengehaltes wegen) bei der Niederschlagsarbeit wieder zugesetzt.

II. *Raffinirung des Rohbleies* (von Kupfer, Antimon, Arsen, Wismuth). Wismuth lässt sich nicht vollständig beseitigen. Kupfer ist seiner Strengflüssigkeit wegen durch Saigern und Umschmelzen oder auch beim Zinkentsilberungsprocesse mit dem Zink entfernbar. Antimon und Arsen durch Erhitzen bei Luftzutritt, wobei sie zum Theil verflüchtigt, zum Theil als Bleiarseniat und Bleiantimoniat abgeschieden werden. Zink, Eisen und Nickel sind durch Wasserdampf zu oxydiren und damit zu beseitigen.

Für alles silberhaltige (Werk-) Blei (meistens) erfolgt die Raffinirung ohne Weiteres innerhalb des Entsilberungsprocesses mit Zink (s. d.). [Das Zink entzieht beim Zusammenschmelzen mit Werkblei diesem zuerst alles Kupfer neben dem vorhandenen Golde, erst später das Silber. Durch Behandlung des entsilberten Bleies mit überhitztem Wasserdampf wird alles Zink, bei gleichzeitigem Zutritt der Luft das Antimon beseitigt. Mit Zink entsilbertes Blei von der Lautenthaler Hütte enthielt nur (Hampe): 0,0057 Procent Antimon, 0,0014 Proc. Kupfer, 0,0023 Proc. Eisen, 0,0008 Proc. Zink, 0,0007 Proc. Nickel, 0,0055 Proc. Wismuth. — Silberfreies oder nicht durch Zink zu entsilberndes Blei wird, wenn es sehr unrein ist, durch Saigern (nur bei sehr unreinem Blei), wobei Kupfer, Nickel und Kobalt zurück bleiben, oder durch oxydirendes Schmelzen im Flammofen bei Luftzutritt und möglichst niedriger Temperatur (Antimon und Arsen gehen in die abzuziehende Kratze), oder durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf, wobei namentlich Eisen, Nickel und Zink entfernt werden, gereinigt. Reinere Sorten raffinirt man durch Umschmelzen (das Kupfer geht in die auf der Oberfläche sich bildenden musigen „Schlicker") oder durch Polen (das schwach rothglühende Metall wird durch eine eingetauchte

grüne Holzstange in sprudelnde Bewegung versetzt und der auf der Oberfläche sich bildende Bleidreck [Antimon und Kupfer] entfernt). Auch bei der, schon ziemlich reines Blei voraussetzenden Entsilberung nach Pattinson (Auskrystillisation reinen Bleies) wird der letzte Rest von Verunreinigungen (doch nicht so vollständig wie bei der Zinkentsilberung) beseitigt.

Chemische Aufsicht. Die Bleiprobe nimmt man trotz zahlreicher vorgeschlagener Methoden auf nassem Wege, allgemein noch auf trockenem Wege (ziemlich ungenau) vor. — Das Erz wird mit Mehl und Eisen unter Pottaschezusatz in Tiegeln, welche in einer Muffel stehen, reducirt und der Bleikönig gewogen.

6) Antimon.*)

Producte und Verwendung. 1) Antimonium crudum, Spiessglanz (Sb_2S_3), eine graphitfarbene, metallglänzende und stark abfärbende Masse; dieselbe wird in der Feuerwerkerei zur Herstellung der Zündpillen der Zündnadelgewehre und der schwedischen Zündhölzchen verwandt. 2) Antimon (Regulus antimonii), wegen seiner Härte und Leichtschmelzbarkeit (Schmp. 430° C.) zur Legirung mit sehr weichen Metallen (Blei, Zinn), um diese härter zu machen, Schriftgiesser-, Britanniametall, Weissguss u. A. benutzt. Die Härte des Bleies kann durch Antimonzusatz auf das Zwölffache erhöht werden (s. Legirungen). *Gepulvertes* Antimon (Eisenschwarz) wird zum Bronziren von Gyps- und Papiermachéfiguren verwandt. Vorgeschlagen ist, das Antimon seiner Unveränderlichkeit wegen zum Ueberziehen von Metallen zu benutzen. Von den Präparaten dient Antimonoxyd (natürliches) als weisse Anstrichfarbe, Bleiantimoniat als beständige orangegelbe Oel- und Schmelzfarbe (Neapelgelb), Antimonsäure versuchsweise statt der Arsensäure in der Anilinfarbenfabrikation, Antimonsulfür (Sb_2S_3), als Medicament und Vulcanisirungsmittel für Kautschuk, Antimonzinnober $Sb_2S_3 . Sb_2O_3$ oder $2Sb_2S_3 , Sb_2O_3$, als rothe Oel- und Wasserfarbe, Antimonchlorür als Aetzmittel. — **Statistik.** Die Production von

*) Name von ἀντι μοναχόν (gegen Mönch), weil Franz II. den damit Unfug treibenden Mönchen den Gebrauch wegen der Giftigkeit des Metalles verbot. — Ausführlich in Bruno Kerl: Metallhüttenkunde.

Antimonium crudum und Regulus betrug 1868 (Petitgand) 4107 T. Davon lieferte Grossbritannien etwas über die Hälfte, Oestreich ein Fünftel, Deutschland ein Sechstel, Frankreich ein Siebentel, Italien ein Vierzigstel, Spanien noch weniger. Der Verkaufspreis war 1873 für Antimonium crud. 960 M., für Regulus ant. 1800 M., für die Tonne.

Rohstoff. Grauspiessglanzerz, Antimonglanz, Antimonit Sb_2S_3 mit 72,8 Proc. Antimon. (Haupterz). Es findet sich auf Gängen und Lagern im Ur- und Uebergangsgebirge am Harz (Wolfsberg), in Westphalen, Baden, Schleiz, Böhmen, Ungarn, Siebenbürgen, Banat, Frankreich (Algier, Corsika), Amerika, Sibirien, Australien, Ostindien, namentlich Borneo; aber nirgends sehr angehäuft. [Weissspiessglanzerz, Antimonblüthe (Sb_2O_3), Valentinit und Senarmontit (Sb_2O_3) finden sich neben Grauspiessglanzerz, aus dem sie entstanden, namentlich in Algier und Borneo, und werden direct als weisse Anstrichfarbe verwandt. Berthierit (FeS, Sb_2S_3) liefern Ungarn und Frankreich.] Auch die (selten) aus Fahlerz gewonnene Hüttenspeise geht in die Antimonarbeit. — Das namentlich bei der Bleigewinnung als Nebenproduct erhaltene „Hartblei" (14 — 44 Proc. Antimon) ist meistens unmittelbar Handelsartikel.

Fabrikation. Uebersicht. Die Verhüttung besteht analog der von Blei in der Zersetzung des Antimonsulfürs durch Niederschlags- (Entschwefelung durch Eisen) oder Röstarbeit (Rösten mit darauf folgendem reducirenden Schmelzen), der eine Raffinirung von Eisen, Arsen, Blei, Kupfer, Schwefel durch Oxydation, Schwefelung oder Chlorirung und Verschlackung folgt. In der Regel geht der Zerlegung eine Aussaigerung des Antimonsulfürs (Antimonium crudum) aus dem Erze, zur Trennung von der Gangart, voraus. Manche Hütten stellen überhaupt nur das letztere dar. [Versuchsweise gewinnt man das Antimon auf nassem Wege (Smith) durch Auflösen des feingepulverten Erzes in heisser Salzsäure, Fällen des Antimons aus der Lösung durch Zink oder Eisen und Zusammenschmelzen des Antimons unter einer Kohlenpulverdecke.]

Ausführung. I. *Darstellung von noch unreinem Antimon.* Das Aussaigern des Antimonium crudum geschieht, um Verflüchtigung zu vermeiden, bei möglichst niedriger Tem-

peratur, die Abkühlung des Saigerproductes, zur Erhaltung des strahligen Gefüges, sehr langsam. Ausbeute ungefähr 90 Proc. Der Process wird selten auf der geneigten Sohle eines Flammofens, meistens, mit grösserem Brennstoffverbrauch, aber auch grösserer Ausbeute (weniger Verflüchtigung) und grösserer Schonung der Arbeiter in Gefässen vollzogen, und zwar entweder a) (mit unterbrochenem Betrieb) in siebartig durchlöcherten Töpfen, aus denen das Antimonium crudum in untergestellte Recipienten tropft. Die ersteren werden für reiches, keine hohe Temperatur erforderndes Erz mit freiem Feuer (Harz, Ungarn, Frankreich), für ärmeres, höhere Temperatur beanspruchendes, mit geringerem Brennstoffverbrauch in Flammöfen (Harz, Schleiz, Frankreich) erhitzt, oder man saigert b) (mit ununterbrochenem Betriebe) in stehenden, 1 M. hohen Röhren, welche von der Flamme umspielt und alle drei Stunden neu beschickt werden (Frankreich).

Zur Abscheidung des Antimons aus dem Antimonium crudum wird das letztere in der A. Röstarbeit vorsichtig auf der Sohle eines Flammofens oder in einer Muffel (todt-) geröstet, bis alles Antimonium crudum in graue „Spiessglanzasche" (Antimonantimoniat) verwandelt ist, darauf reducirt man die letztere mit einem Theil Kohle, einem Zehntel Theil Weinstein, einem halben Theil Pottasche in Tiegeln (Ausbeute 65 Proc.). Das Product ist reiner als das bei der Niederschlagarbeit gewonnene. [Der der Bleigewinnung entsprechende Process (Röstreaction) $4 Sb_2S_3 + 3 Sb_4O_6 = 20 Sb + 12 SO_2$ ist wegen der Flüchtigkeit des Antimonoxyds nicht vortheilhaft ausführbar.] In der B. Niederschlagsarbeit (Ungarn) schmilzt man das Antimonium crudum mit Eisen (60 Proc. Hammerschlag), besser Eisenoxyd und Kohle (wie beim Blei) gleichfalls in Tiegeln, seltener in Flammöfen nieder. Man setzt auch hier bis zu 50 Proc. Alkali zu, um eine specifisch leichtere und daher sich besser von dem Regulus trennende Schlacke (Natrium-Eisensulfid) zu bilden. Ausbeute 60—64 Proc.

Neuerdings stellt man, um den Verlust einzuschränken, das Metall direct aus den Erzen dar. Bei der Röstarbeit (Frankreich) wird dann das Erz im Flammofen vorsichtig geröstet, darauf (reiche und reine Erze im Flammofen, ärmere im Schachtofen) dem reducirend-solvirenden

Schmelzen (Reduction des Antimonoxyds, Verschlackung der fremden Metalle) unterworfen. Die Niederschlagsarbeit (London, Erz aus Borneo) wird in Graphittiegeln, welche in einem Windofen stehen, unter Zusatz von 50 Proc. Brucheisen und alkalischer Schlacke zur Beseitigung der Bergart in $1^1/_2$—2 Stunden vollzogen. Das Product ist stets eisenhaltig. Um es gleichartiger zu machen, schmilzt man die Reguli, denen zu wenig Eisen zugesetzt war, mit den daran reicheren noch einmal unter Salzzuschlag in Tiegeln ein.

II. Die *Raffination* von Eisen ($^1/_2$—1 Proc.), Arsen ($^1/_2$ —1 Proc.), Kupfer ($^1/_2$—4 Proc.), Schwefel (bis zu 3 Proc.), Blei (1 Proc.) ist vollständig nur auf nassem Wege durch Behandlung des Metalls mit Salpetersäure zu vollziehen. Sie geschieht meist durch Zusammenschmelzen des unreinen Antimons mit oxydirenden Substanzen (Antimonoxyd, Braunstein, Salpeter), um verschlackbare Oxyde zu bilden, mit Schwefelmetallen (Schwefelantimon, Schwefeleisen) und gleichzeitig Alkali (Glaubersalz und Kohle), um verschlackbare Schwefelalkalidoppelsalze namentlich von Arsen, Eisen und Kupfer zu erzeugen, mit Kochsalz, Chlormagnesium und anderen Chlorverbindungen, um flüchtige oder verschlackbare Chloride zu bilden. Oft (z. B. Oberungarn) wird die Raffinirung gleich mit der Rohgewinnung vereinigt, indem man nach dem Einschmelzen (nachdem die Reduction vollendet ist), die Schlacke abzieht, durch einen Raffinationszuschlag sog. „Sternschlacke" (30 Proc. Antimonium crudum, 2 Proc. Kohlenpulver, 50 Proc. todtgeröstetes Antimonium crudum, 20 Proc. Pottasche) ersetzt und von neuem schmilzt. — Die Reinheit des Metalls wird an dem strahlig-krystallinischen Gefüge (Antimonstern, Regulus Antimonii stellatus) des langsam und ruhig erstarrten Regulus erkannt. Zeigt sich dieser nicht, so wiederholt man das Verfahren.

7) Quecksilber *).

Producte und Verwendung: Quecksilber. Weil es viele andere Metalle löst (Process des Verquickens, Amalgamirens) und sich durch Verflüchtigung leicht wieder von denselben

*) Ausführlich in B. Kerl's Huttenkunde.

trennen lässt, wird es zur Gewinnung von Gold und Silber (mehr als ein Viertel von allem Quecksilber), ferner zur Feuervergoldung, zum Spiegelbeleg, als Reibzeug an Elektrisirmaschinen u. z. A. verwandt. Ein Zusatz von Natrium erhöht das Amalgamationsvermögen, namentlich für Gold. Seiner gleichmässigen Ausdehnung und seines Aggregatzustandes wegen benutzt man es zur Anfertigung von Messinstrumenten (Thermometer, Barometer, Manometer) und bei wissenschaftlichen Untersuchungen als Absperrflüssigkeit für Gase; ausserdem zur Darstellung von Präparaten: namentlich Sublimat, $HgCl_2$, Zinnober, Knallquecksilber. **Statistik.** Die Production betrug 1875 annähernd 4575 T. Davon lieferten Californien zwei Drittel, Spanien ein Viertel bis ein Drittel, Peru ein Dreissigstel, eben so viel Deutschland, Oestreich, Frankreich und Italien zusammen. Deutschland führte 1874 322 T. ein. Die Tonne kostet 8000 M. [Der Transport (geschah früher in enthaarten Schaffellbeuteln) geschieht jetzt in 12,5 Kg. schweren 37,5 Kg. fassenden schmiedeeisernen Flaschen, aus China in $^1/_3$ M. langen, 10—15 Kg. fassenden Bambusröhren.]

Rohstoff. Zinnober, HgS, mit 86,2 Proc. Quecksilber (Haupterz). Dasselbe findet sich eingesprengt mit Eisenerzen (Schwefelkies) auf Lagern im krystallinischen Schiefer-, im Uebergangs- und Flötzgebirge in Californien [seit 1850 gefördert], Spanien (Almaden, älteste Gruben), Peru, Krain (Idria), Kärnthen, Steyermark, Böhmen, Ungarn, Siebenbürgen, bayr. Rheinpfalz, Westphalen, Venetien (Vallalta), Borneo, Mexico, China, Japan. Von geringer Bedeutung sind gediegenes Metall und einige Fahlerze (Ungarn).

Fabrikation. Uebersicht. Die *Verhüttung des Zinnobers* geschieht ähnlich der der Blei- und Antimonerze durch Niederschlagsarbeit (Trennung des Schwefels durch Eisen, hier meist Kalk: $4\,HgS + 4\,CaO = 4\,Hg + 3\,CaS + SO_2 . O_2Ca$) oder durch Röstarbeit. Letztere ist beim Zinnober insofern einfacher, als gleich Metall (weil Quecksilber ein Edelmetall) entsteht: $HgS + 2\,O = Hg + SO_2$ und daher ein Schmelzprocess erspart wird. Bei beiden Arten der Gewinnung entweicht das Quecksilber dampfförmig und wird durch geeignete Vorrichtungen (s. u.) verdichtet.

Der Hüttenmann bezeichnet die beiden Gewinnungsweisen nicht, wie hier (um die Aehnlichkeit der chemischen Vorgange mit denen

beim Blei u. s. w. hervorzuheben) geschehen ist, mit Niederschlags- und Röstarbeit; und in der That wird ja auch kein Metall niedergeschlagen und die Röstarbeit ist der beim Blei und Antimon behandelten nicht ganz analog.

Die Niederschlagsarbeit ist theurer als die Röstarbeit, beansprucht mehr Arbeit, mehr Brennstoff, mehr Zeit, erschöpft das Erz weniger, gestattet keine so grosse Production, aber vollständigere Condensation des Quecksilberdampfes, weil dieser nicht mit anderen heissen Gasen (Luft und Schwefligsäureanhydrid) vermengt ist und gewährt daher auch den Arbeitern mehr Schutz. Liefert die Niederschlagsarbeit $1^1/_2$ Proc. Metall mehr als die Röstarbeit aus demselben Erz, so ist sie nicht theurer. Sie wird besonders für reicheres Erz angewandt. Die Verhüttungsverluste sind stets gross (bis zu 70 und mehr Procent), weil der innerste Kern des Erzes häufig unzersetzt bleibt, die sehr expandirten Dämpfe schwierig zu verdichten sind und von dem Mauerwerk stark eingesogen werden (z. B. absorbirt ein Ofen anfangs, bevor Quecksilber erscheint, 2000 Kg.).

Ausführung. Die *Niederschlagsarbeit* wird stets in Muffeln oder Retorten (früher in Glockenöfen) ausgeführt. Der frühere unterbrochene Betrieb in eisernen oder thönernen, mit ebensolchen Vorlagen versehenen Retorten ist dem continuirlichen in liegenden (selten stehenden, mitunter rotirenden) gusseisernen Röhren, welche 200 — 300 Kg. Erz fassen, gewichen (Rheinpfalz, Californien, Siebenbürgen). Als Zuschlag dient in der Regel Koks (300 Proc.). Die Quecksilberdämpfe treten in mit Wasser gefüllte oder durch Wasser gekühlte Kästen. — Die *Röstarbeit* wird für Erz in Stückform in Schachtöfen, für Erzklein meistens in Flammöfen vollzogen. Mitunter knetet man letzteres auch mit Thon an und verhüttet es dann im Schachtofen. Die schwierige Condensation der Quecksilberdämpfe gelingt weniger gut durch eine Reihe von Kammern (Idria) oder schnurartig ineinandergesteckte bauchige Thongefässe (Fig. 34)



Fig. 34.

(Aludeln, Spanien), welche sie zu passiren haben, als durch von aussen gekühlte Röhren. Hölzerne, aus konisch ineinan-

dergesteckten Stücken bestehenden (Vallalta) sind der sauren Dämpfe wegen besser als eiserne (Idria). — Durch Ansaugen der Dämpfe wird der Process ein gleichmässiger, das Erz nicht überhitzt, die Verdichtung eine vollständigere.

Die Schachtöfen sind auf unterbrochenen (ältere Construction: Spanien, Idria, Californien) oder auf continuirlichen Betrieb (neuere Construction: Idria, Toskana, Venetien, Californien) eingerichtet. Im ersteren Falle werden die Feuerungen im Grunde des Schachtes (Leopoldiofen) oder seitlich (Aludelofen) angebracht. Der Schacht des Leopoldiofens ist mit mehreren durchbrochenen Gewölben ausgemauert, auf denen zu unterst das gröbste, zu oberst (in Näpfchen) das feinste Erz mit den Abfällen ausgebreitet wird. Der Verlauf dauert 10—12 Stunden. Die Aludelschnüre (44 Stück, 20—22 M. lang) des Aludelofens sind (Fig. 35) nach der Mitte

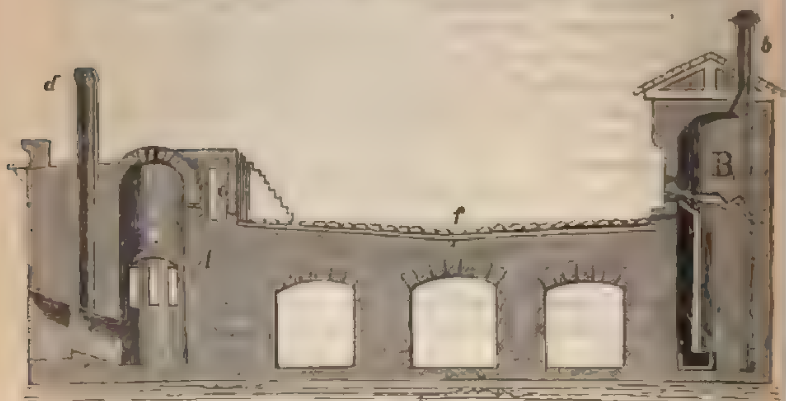


Fig. 35.

zu geneigt, damit das aus kleinen, an der unteren Seite der Aludeln befindlichen Löchern ausfliessende Metall dort von einer Sammelrinne, welche quer zu den Schnüren bei f liegt, aufgenommen werde. Der Betrieb dauert vier Tage, die Arbeit ist mühsam und ungesund. — Bei den Schachtöfen mit continuirlichem Betrieb (Hähnerofen: Idria, Toskana, Venetien, Californien) beschickt man den 11 M. hohen Schacht durch einen Trichter mit abwechselnden Schichten von Erz und Holzkohle, das abgeröstete Material wird aus dem Grunde durch Entfernung der Roststäbe beseitigt. Die Quecksilberdämpfe verdichtet man in mit Wasser gekühlten Kammern. Die Flammöfen (Albertiöfen) stehen mit langen, mehrfach hin und herziehenden, durch Wasser gekühlten Röhrenleitungen in Verbindung; selbst im Schornstein müssen die Dämpfe noch einmal hinab und zweimal emporziehen. Die pulverige und

kohliger Substanz fein vertheilten Abfälle aus den Condensatoren (Stupp) werden durch Waschen auf einer schiefen Ebene und darauf folgende Destillation zu gute gemacht.

Aus *quecksilberhaltigem Fahlerz* (mit 1,63 Proc. Quecksilber, Ungarn) wird das Metall bei dem in Stadeln vorgenommenen Rösten innerhalb der Kupfergewinnung (s. d.) in die oberste (kühlste) Erzlage des Haufens destillirt. Aus dieser trennt man es durch Verwaschen (um es nicht kupferhaltig zu machen, mit Kalkwasser) und destillirt es langsam aus eisernen Retorten.

Alles Quecksilber wird erforderlichenfalls von Rauch, Russ und sonstigen Verunreinigungen dadurch befreit, dass man es über eine geneigte Fläche herabfliessen lässt und dann durch einen leinenen Beutel presst. Die Abfälle werden wie der Stupp verarbeitet.

Chemische Aufsicht. Bei der sehr bequemen, für jede Art von Erz brauchbaren Quecksilberprobe wird das Erz mit Eisen gemischt und in einem Tiegel, der mit einem tarirten Golddeckel bedeckt ist, erhitzt. Die Gewichtszunahme des letzteren drückt den Gehalt der Probe an Quecksilber aus.

8) Kupfer *).

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Kupfer.

Einfluss fremder Stoffe. Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Kobalt, Silber, Gold, am stärksten Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth und Blei beeinträchtigen die Festigkeit, Geschmeidigkeit und die elektrische Leitungsfähigkeit des Kupfers; Zink, Zinn, Wismuth, Schwefel machen es rothbrüchig, Kupferoxydul macht kaltbrüchig, Antimon, Arsen, Blei, Nickel, Eisen bewirken beides. Zwei dieser Stoffe nebeneinander schaden dem Kupfer relativ mehr als einer für sich. Sind Arsen, Antimon, Blei und Wismuth mit Sauerstoff als Blei- und Wismutharseniat und -antimoniat verbunden, so wird ihre Schädlichkeit dadurch erheblich gemildert. Dieselbe ist überhaupt für verschiedene Zwecke verschieden. Eisen schadet z. B. dem zu Messingdraht verarbeiteten Kupfer weniger, als Antimon und Arsen. Ein Wismuthgehalt macht das Walzen des Kupfers unmöglich, nicht die Verwendung zu Messing. — Schwefelhaltiges Kupfer bei hoher Temperatur gegossen, „steiget", d. h. es dehnt sich scheinbar aus, da im Innern Hohlungen und Zwischenräume entstanden sind, wodurch bei der nachherigen Verarbeitung (Hämmern, Walzen) der Zusammenhang der Platte unterbrochen wird. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass

*) Ausführlich in Kerl's Lehrbuch der metallurgischen Hüttenkunde und dem Artikel desselben in Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie.

sich bei der hohen Temperatur des Giessens auf der Oberfläche des Kupfers Oxydul bildet, welches wie beim Gaarmachen (s. u.) niedersinkt, dabei mit dem Kupfersulfid Kupfer- und Schwefligsäureanhydrid bildet, welch letzteres aus dem nun fast schon erstarrten Kupfer nicht mehr vollständig zu entweichen vermag und in Folge dessen Hohlstellen erzeugt. Durch Schmelzen bei Luftabschluss (unter einer Kohlenpulverdecke), durch Zusatz von Blei (0,1 Proc.), welches sich oxydirt und mit dem Kupferoxydul verbindet u. s. w., wird das Steigen verhindert.

Das Kupfer wird wegen seiner Festigkeit, grossen Dehnbarkeit (es lässt sich zu den feinsten Drähten ziehen) und grossen Widerstandsfähigkeit zur Herstellung von 1) Gefässen, namentlich Kochgefässen in der chemischen Industrie: Kesseln, Blasen, Pfannen, Kühlapparaten (besonders in der Alcohol-, Bier- und Zuckerfabrikation), ferner 2) von Blech für Patronenhülsen (1871 verbrauchte man dazu 7500 T. Kupfer) und zum Beschlagen der Schiffe; wegen seiner Weichheit zur Fabrikation von Kupferstichplatten und Walzen im Zeugdruck, 3) von Draht für Telegraphenleitungen verwandt. Wegen seiner Fähigkeit, sich mit billigen Metallen legiren zu lassen, wobei es seine Ungeeignetheit zum Guss (es wird dabei nämlich leicht blasig, porös und steiget, s. o.) verliert, benutzt man es 4) zur Darstellung von Legirungen (in noch grösserem Umfange als unverbundenes Kupfer): Messing (Kupfer-Zink), Glocken-, Kanonen- und Statuenbronze (Kupfer-Zinn), Münzmetall (Kupfer-Nickel), Neusilber (Kupfer-Zink-Nickel) u. A. (s. Legirungen). Ferner 5) zur Gewinnung von Präparaten, namentlich von Kupfervitriol und Kupferfarben. **Nebenproducte.** Häufig andere Metalle und Metallverbindungen, namentlich Silber, ferner Blei, Quecksilber, fast stets Schwefligsäureanhydrid (für die Schwefelsäuregewinnung benutzt), [mitunter Schlacken (Unterharz), welche für die Niederschlagsarbeit in der Bleigewinnung (Oberharz) verwandt werden können]. **Statistik.** Die Kupferproduction beträgt annähernd 75000 T. Davon liefern ungefähr: England ein Viertel, Chile ein Fünftel bis ein Sechstel, Amerika ein Siebentel, Russland ein Zehntel, Deutschland ein Zwölftel, Oestreich-Ungarn ein Vierundzwanzigstel, Spanien, Schweden und Cuba je ein Vierzigstel, Bolivien und Peru zusammen und Belgien je ein Fünfzigstel. — Acht Neuntel des deutschen Kupfers werden in der Provinz Sachsen (Mansfeld) gewonnen. Westphalen liefert ein Dreizehntel, Hannover (Harz)

ein Sechsundzwanzigstel, Hessen-Nassau ein Vierzigstel, Rheinprovinz ein Fünfundsiebenzigstel. 1872 wurden in Preussen in 10 Hüttenwerken mit 1957 Arbeitern 7506 T. Kupfer und Kupferstein, [daneben 6—7 T. Nickelproducte, 26 T. Eisen-, Kupfer- und Zinkvitriol, 4785 T. Schwefelsäure] fabricirt.

Rohstoff. 1) Kupferschwefelverbindungen; dieselben sind namentlich beim Vorkommen neben Blei- oder Silbererzen (Mansfeld, Harz) gold- und silberhaltig; in der Regel sind die Erze durch Beimengungen von fremden, schwer zu beseitigenden Metallverbindungen (und Erden), [besonders Schwefelkies, Arsen-, Antimon-, Wismuthverbindungen] sehr kupferarm. (Das Mansfelder Erz enthält $1^1/_2$—3 Proc. Kupfer, das vom Rammelsberg 4—8 Proc., das vom Oberharz 4—28 Proc., das vom Ural 4 Proc., das vom Altai 9 Proc.) Am verbreitetsten ist a) Kupferkies, $CuFeS_2$, mit 34,4 Proc. Kupfer (Norwegen, Schweden, Russland, Harz, Freiberg, Ungarn), meistens mit ihm vermengt: b) Kupferglanz, Cu_2S, mit 79,2 Proc. Kupfer und c) Buntkupfererz, $3Cu_2S.Fe_2S_3$, mit 55,7 Proc. Kupfer. 2) Kupfersauerstoffverbindungen, zum Theil aus den Schwefelverbindungen entstanden, daher neben diesen sich findend, sehr rein (silberarm), daher sehr reines Kupfer liefernd; am wichtigsten ist Rothkupfererz, Cu_2O mit 88,8 Proc. Kupfer (Südaustralien, Peru, Spanien, Nordamerika, Cornwallis, Devonshire, Toskana). 3) Gediegenes Kupfer, findet sich in grossen Klumpen (vor kurzem wurde einer von 1000 Tonnen Gewicht gefunden) oder in kleineren Körnern, silberhaltig in Amerika (Peru, Chile, Brasilien, Obersee, Minesota) und liefert sehr reines Kupfer.

4) Antimon- und Arsenverbindungen: Fahlerze, $R_4Q_2S_7$ (R = Cu, Ag, Fe, Zn, Hg, Q = As, Sb) sehr silber-, mitunter auch quecksilberreich (Ungarn, Siegen, Nassau, Tyrol, Toskana). 5) Kupfersalze: Malachit ($CO.O_2Cu_2.H_2O$), Lasur ($C_2O_5Cu_3.H_2O$) u. A. — Ausserdem werden auf Kupfer verarbeitet 6) Hüttenproducte, a) Kupferstein aus der Bleigewinnung (s. d.) (Harz). b) Kiesabbrände von der Schwefelsäurefabrikation, namentlich in England. Dort gewann man 1869 auf diesem Wege 7600 Tonnen Kupfer.

Fabrikation. Die Verhüttung der Kupfererze geschieht meistens A) auf trockenem Wege, in immer ausgedehnterer Weise aber auch B) auf nassem. Das letztere nur für arme Erze, die das Verfahren auf trockenem Wege nicht bezahlt

machen und für solche reiche und solche Zwischenproducte, aus denen Gold und Silber gewonnen werden soll. Es setzt „kieselige", nicht „kalkige" Gangart voraus, weil letztere beim Behandeln mit Säuren mit in Lösung gehen würde. Das Verfahren wird mehr für oxydische als für geschwefelte Erze verwandt.

I. **Verhüttung geschwefelter Erze** (ausgedehntester Betrieb).

A) *Verarbeitung auf trockenem Wege.* **Uebersicht.** Man stellt 1) ein unreines Rohkupfer, weil es sich mit einer schwarzen Oxydhaut überzieht „Schwarzkupfer" genannt, dar und entfernt 2) die fremden Metalle, welche dieses (legirt) enthält, durch Oxydation (Raffination).

1) Schwarzkupfer-Darstellung. Dieselbe ist sehr umständlich wegen der grossen Menge und Anzahl fremder Bestandtheile des Erzes: Eisen, Zink, Antimon, Arsen, Nickel, Kobalt, Blei, Wismuth, Silber, Gold und Schwefel. Die Entschwefelung kann hier nicht, ähnlich der Blei-, Antimon- und Quecksilbergewinnung durch Niederschlagsarbeit ausgeführt werden, weil die Affinität des Kupfers zum Schwefel grösser ist als die des Eisens zum Schwefel. Man sucht zunächst die fremden Bestandtheile mit Ausnahme von Gold und Silber möglichst aus dem Erz zu entfernen und zwar ohne den Schwefel gleich vom Kupfer zu trennen, ersetzt darauf in dem möglichst reinen Kupfersulfid den Schwefel entweder ganz (Deutschland) durch Sauerstoff und reducirt dann das Kupferoxyd durch Kohle, oder theilweise (England) und scheidet dann das Metall aus dem Kupferoxyd und dem noch unzersetzten Kupfersulfid durch Reaction zwischen diesen beiden ab: $CuS + 2CuO = 3Cu + SO_2$. — Das Verfahren der Beseitigung der fremden Bestandtheile gründet sich einmal auf die Flüchtigkeit eines Theiles derselben (Schwefel, Arsen, Antimon) und dann auf den Unterschied in der Affinität der fremden Stoffe und des Kupfers zu einerseits Schwefel, andererseits Sauerstoff. Kupfer, Silber und Gold besitzen von allen vorhandenen Metallen allein grössere Affinität zu Schwefel als zu Sauerstoff. Je grösser der Unterschied in der Affinität ist und je weniger Neigung zwischen Kupfer und den anderen Metallen besteht, sich zu legiren, um so vollständiger gelingt die Trennung (Eisen, Zink und Blei lassen sich leicht besei-

tigen, schwieriger Nickel und Kobalt, am schwierigsten Reste von Arsen und Antimon[1]. Dass die Affinität des Kupfers auch zum Sauerstoff nicht klein ist, erschwert den Process. Man beseitigt daher zunächst durch Röstung der Erze Schwefel, Arsen und Antimon, welche sich als Sauerstoffverbindungen verflüchtigen. Gleichzeitig werden die Metalle in Oxyde bezhgsw. Sulfate verwandelt und zwar in der Reihenfolge: Eisen, Kupfer, Zink, Blei. Bei einem nun folgenden sog. reducirend-solvirenden Schmelzen d. h. einem Schmelzprocess unter Zusatz von Reductionsmitteln (Kohle oder Schwefel) und verschlackenden Zuschlägen, werden die als Oxyde vorhandenen fremden Metalle reducirt, verschlackt und somit beseitigt. Damit nun aber kein Kupfer auf diese Weise mit verloren gehe, muss das Röstproduct noch so viel Schwefel enthalten, dass sich beim Schmelzprocess alles etwa als Oxyd und dann als Metall vorhandene Kupfer damit sättigen könne. Kupferoxydul wird z. B., wenn Eisensulfür vorhanden ist, beim Schmelzen nicht verschlackt: $2Cu_2O + 2FeS + SiO_2 = 2Cu_2S + SiO_2(OFe)_2$. Daher röstet man absichtlich nicht gleich vollständig; ein Theil der Schwefelmetalle und der gebildeten Sulfate bleibt unzersetzt. Die letzteren werden beim Schmelzen zu Schwefelmetallen, das entstandene Kupferoxyd zu Kupfer reducirt, aber sofort durch die vorhandenen Schwefelverbindungen und durch den aus verflüchtigter und darauf reducirter Schwefelsäure gebildeten Schwefel wieder in Schwefelkupfer übergeführt und mit jenen zusammen als von der Schlacke scharf getrennter „Stein" (wesentlich Kupfer- und Eisensulfid mit 25—30, nicht über 40 Proc. Kupfer) abgeschieden. Bei Anwesenheit von viel Arsen und Antimon bildet sich neben dem Stein und der Schlacke eine aus Arsen- und Antimonmetallen bestehende „Speise". Die ersteren waren beim Rösten theilweise in Arseniate und Antimoniate übergeführt und werden nun wieder reducirt. — Dieser Doppelprocess: Rösten und reducirend-solvirendes Schmelzen wird je nach der Reinheit des Erzes mehr oder weniger oft (bis zu 16 Malen) wiederholt und dadurch das Kupfer in einen daran immer reicher werdenden Stein concentrirt (in Deutschland: Concentrations-, Spur-, Mittel-, Doublirstein, Reichblech; in England: blue metal, white metal, pimpled metal, bottoms genannt). Man befördert beim Rösten die Zersetzung von etwa in grosser Menge gebildeten Arse-

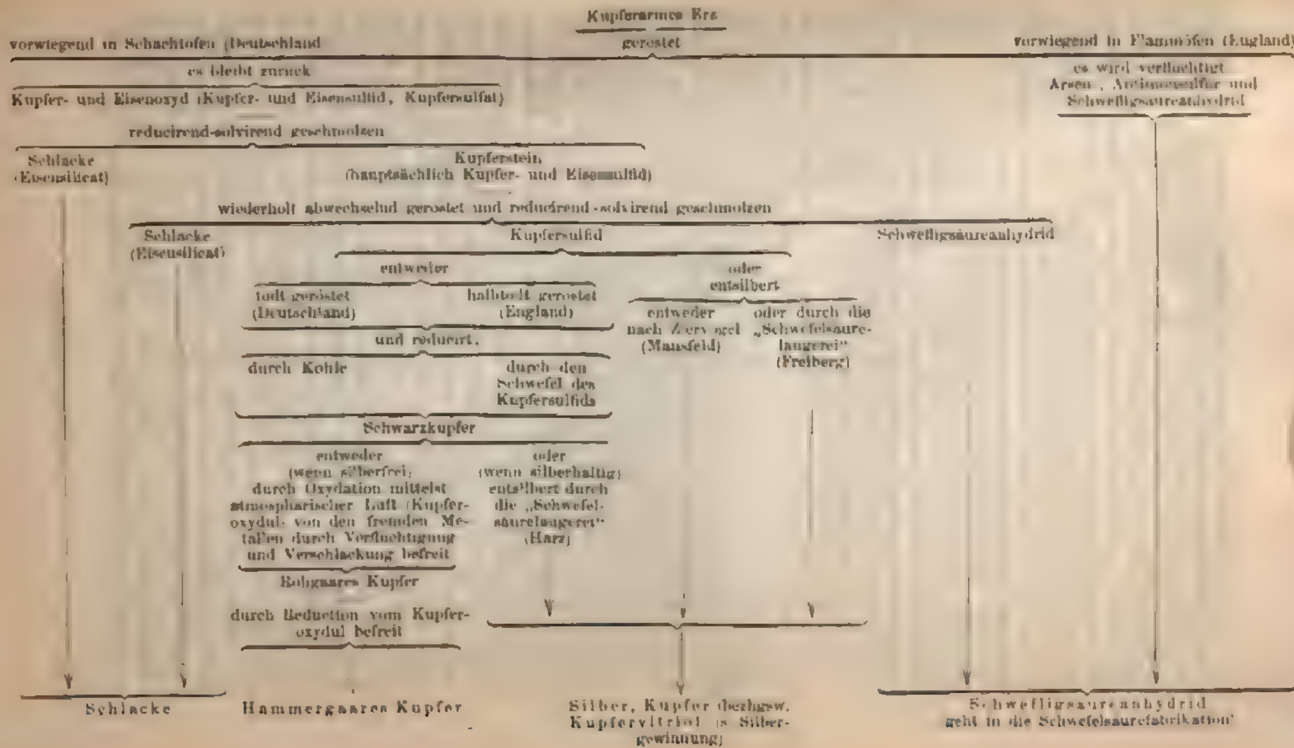
niaten, Antimoniaten und Sulfaten durch Erhöhung der Temperatur mittelst Zusatz von Brennstoff. — Die Ersetzung des Schwefels in dem letzten, reinen Stein durch Sauerstoff geschieht durch eine vollständige Röstung (Todtrösten). — Beim Verschmelzen des todtgerösteten Steins auf Schwarzkupfer begünstigt man die Bildung einer kleinen Menge Stein (Dünnstein), um dadurch das Kupfer vollständig vor Verschlackung zu schützen und noch vorhandene fremde Schwefelmetalle bezhgsw. Sulfate zu beseitigen. — Je nachdem die Operationen fast ausschliesslich in Schachtöfen oder in Flammöfen oder in beiden nebeneinander vorgenommen werden, unterscheidet man zwischen deutschem oder schwedischem (Schachtofen), englischem (Flammofen) oder gemischtem Betrieb (Erz- und Schwarzkupferschmelzen im Schachtofen, Steinconcentration und Raffiniren im Flammofen). Während beim reducirend-solvirenden Schmelzen im Schachtofen Kohle und Kohlenoxyd die Reduction bewirken, thut dies im Flammofen der Schwefel: $Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2$; $Cu_2S + SO_3 . O_2Cu = 3Cu + 2SO_2$. Die Gefahr einer zu frühen Schwarzkupferbildung schon während des Concentrationsschmelzens ist daher hier geringer als dort. Der Flammofenbetrieb ist theuerer an Apparaten und Brennstoffverbrauch (dreimal so theuer) und erfordert grössere Geschicklichkeit der Arbeiter, als der im Schachtofen, gestattet aber die Verhüttung verschiedenartiger und unreiner Erze und eine grössere Production.

2) Raffination, Gaarmachen des Schwarzkupfers. Die in letzterem vorhandenen fremden Stoffe (Eisen, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel u. A.) werden oxydirt und dann verflüchtigt oder verschlackt. Dies gelingt um so vollständiger, je grösser ihre Affinität zum Sauerstoff (im Vergleich mit Kupfer), je kleiner dieselbe zum Kupfer ist. Eisen, Zink und Blei lassen sich am leichtesten, dann Nickel, Kobalt und Wismuth, am schwierigsten Antimon und Arsen beseitigen. — Die Raffination wird unterstützt durch die Gegenwart von $\frac{1}{2}$—1 Proc. Blei, welches als Oxyd die fremden Metalle verschlackt, ebenso durch Polen (s. S. 150), wobei das Metall durch das Aufwallen in vielfache Berührung mit Luft kommt und gleichzeitig durch den aus dem Holze entwickelten Wasserdampf eine Oxydation bewirkt wird. Die

nur an der Oberfläche des Kupfers stattfindende Oxydation pflanzt sich durch dort gebildetes und niedersinkendes Kupferoxydul in das Metallbad und bis auf dessen Grund fort, indem das Kupferoxydul die hier befindlichen, mit grösserer Affinität für Sauerstoff ausgestatteten Metalle oxydirt, worauf die letzteren an die Oberfläche steigen, Kieselsäure aus dem Heerdmaterial aufnehmen und als Gaarschlacken abgezogen werden oder abfliessen. Hierdurch gelangt viel Kupfer in die Schlacken, dieselben müssen daher entweder in den früheren Process zurückgeben, oder für sich auf Schwarzkupfer verschmolzen, oder bei grösserem Nickelbalt auf Speise verarbeitet werden; zugleich kommt aber auch Kupferoxydul (6—8 Proc. bis zu 24 Proc.) in das Kupfer und beeinträchtigt dadurch die Festigkeit desselben (übergaar). Das „rohgaare“ Kupfer muss daher durch ein Reductionsverfahren von dem in ihm enthaltenen Kupferoxydul befreit („hammergaar“ gemacht) werden (s. umstehende Tabelle).

Ausführung. 1) Schwarzkupferdarstellung. Das Rösten wird mitunter noch in bedeckten oder freien Haufen (Harz) und Stadeln (dann wohl bei beschranktem Luftzutritt, um Schwefel zu gewinnen, Unterharz) vollzogen, häufiger in grossen Flammöfen (mehretagig und oft mechanisch, England), meistens in Schachtöfen, welche gleichzeitig eine Ersparniss an Brennstoff, an Zeit, eine vollständigere und gleichmässigere Abröstung und die Verwerthung des Schwefligsäureanhydrids für die Schwefelsäurefabrikation gestatten (Harz, Mansfeld, Swansea). Für schwefelreiche Erze in Stückform verwendet man niedrige, nach oben sich erweiternde Schachtöfen, für ärmere gradwandige oder nach oben zusammengezogene Kiesbrenner (s. Kilns S. 153). Feinkies wird seltener durch Thon, Kalk und Eisenvitriolmutterlaugen zu Stücken (Stöckeln) verkittet, um dann wie Stückkies behandelt zu werden, meistens röstet man es in Schachtöfen von Gerstenhöfer, Hasenclever, Perret (bis auf 0,1 bis 0,2 Proc.) (s. Schwefel) ab. Da, wo das Schwefligsäureanhydrid durch Luft- und Feuergase für die Schwefelsäurefabrikation zu sehr verdünnt ist, wird es in Koksthürmen durch Sodalauge oder dergl. gebunden und so für die Umgebung unschädlich gemacht. Bei dem reducirend-solvirenden Schmelzen (Verschlackung der fremden Metalle) darf die Temperatur nicht zu hoch sein, sonst werden die letzteren nicht verschlackt, sondern reducirt und in das Kupfer eingeführt. Im (deutschen) Schachtofenbetrieb verwendet man für eisenreiche Erze Sumpföfen, weil sich die bei solchen gebildeten Ansätze (Eisensauen) leichter entfernen lassen, für eisenarme, nicht sehr basische, Spur- oder Tiegelöfen. Die ersteren versieht man mit zwei Augen (Brillenöfen), aus denen sich die Producte abwechselnd ergiessen. Tiegelöfen haben gegenüber den beiden anderen den Vorzug ruhigeren, gleichmässigeren Ganges, in Folge dessen sich Stein und Schlacke vollständiger absetzen können und

Uebersicht der Kupfergewinnung aus geschwefelten (silberhaltigen) Erzen.



reducirtes Kupfer vollständiger wieder geschwefelt wird. Man verwendet Holzkohle oder Koks und Gebläse (mitunter heisses). Durch Erweiterung der Oefen und Vermehrung der Formenzahl (Oefen von Rachette und von Pilz) ist neuerdings der Brennstoffverbrauch herabgedrückt und die Ausbeute und Production erhöht. Beim (englischen) Flammofenbetrieb verwendet man, um höhere Temperatur als beim Rösten hervorzubringen, Oefen mit kleinerem Heerd und grösserem Feuerungsraum. Die Schlacken enthalten, da sie sich nicht wie im Schachtofen absetzen, sondern abgezogen werden, mechanisch beigemengten Stein. Es erfolgen bei diesem Processe: 1) Stein (oder Speise), welcher je nach seiner Reinheit noch mehr oder minder oft der Concentration (dabei schmilzt man etwas langsamer) unterworfen wird, bis man ihn zur Schwarzkupfergewinnung todtröstet, oder bis er kupferreich (65 Proc. Kupfer) genug ist, um sich bequem entsilbern zu lassen (Mansfeld, Freiberg); 2) Schlacke, welche, wenn sehr eisenreich (z. B. Unterharz), als Niederschlagsmittel bei der Bleiarbeit (Oberharz) dienen kann. Die von dem Flammofenbetrieb enthalten, da sie sich nicht wie im Schachtofen absetzen, sondern abgezogen werden, mechanisch beigemengt Stein; 3) Gichtgase (werden ihrer geringen Reinheit wegen selten als Brennstoff benutzt). — Die Reduction des todtgerösteten Steins (Schwarzkupferarbeit) gleicht dem Concentrationsschmelzen. Man arbeitet (in nicht zu hohen Oefen) rascher, um eine lebhafte Reaction zwischen den Schwefelmetallen und damit fast nur Reduction und Verschlackung, möglichst wenig Steinbildung zu veranlassen. Das Schwarzkupfer enthält 80—95 bis hinab zu 70 Proc. Kupfer. Es wird raffinirt oder geht in die Entsilberung mittelst Blei, Quecksilber, allermeist mittelst Extraction (siehe Silbergewinnung). Die kupferhaltigen Schlacken werden, wenn sie über 1 Proc. Kupfer enthalten, bei Schmelzprocessen wieder zugesetzt.

2) Raffination des Schwarzkupfers. Das Rohgaarmachen geschieht auf einem grösseren (Spleissofen) oder kleineren Heerd mit Gebläse. Man hebt das genügend erkaltete Kupfer unter vorsichtigem Aufspritzen von Wasser in Scheiben (Rosetten) ab (Scheibenreissen, Rosettiren, Spleissen) oder schöpft es in Formen aus (Schweden). Neuerdings wird der Process häufig in einem kleinen Zugflammofen, weil hier auch gleich das Hammergaarmachen stattfinden kann, vorgenommen. Das Hammergaarmachen (Raffiniren im engeren Sinne) bewirkt man durch ein kurzes, reducirendes Schmelzen auf einem dem kleinen Gaarheerd ähnlichen Heerde (meistens im englischen Zugflammofen; Mansfeld, Freiberg). Dabei werden die eingesetzten Kupferstücke 1) in 6—7 Stunden bei geschlossener Thür „eingeschmolzen", 2) durch Zulassen der Luft „verblasen", 3) (Brat- und Sprühperiode) unter heftiger Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid (Sprühen: $2CuO + CuS = 3Cu + SO_2$) in rohgaares Metall verwandelt, dieses wird 4) durch das „Dichtpolen" (Einführung von grünem Holz) von Schwefligsäureanhydrid befreit, wobei schon die Reduction des Oxyduls beginnt. 5) Durch das „Zähpolen" (Einführung von Holzkohlen in den nun geschlossenen Ofen) macht man es hammergaar und kellt es dann aus.

B) *Verarbeitung auf nassem Wege.* **Uebersicht.** Das Löslichmachen des Kupfers geschieht durch Ueberführung desselben in Sulfat oder Chlorid. [Bei Zuweitführung der Processe durch zu hohe Temperatur wird im ersten Falle nebenbei Kupferoxyd, im zweiten Kupferchlorür und Kupferoxyd (beide nur in Säuren löslich) gebildet.] Das Sulfat erzeugt man seltener durch Verwitterung, meistens durch Röstung in Haufen, Stadeln, Flammöfen, bei Mangel an Schwefel unter Zusatz von Schwefelkies. In Chloridform bringt man das Erz durch chlorirende Röstung mit Kochsalz (England. s. Verarbeitung der Kiesabbrände; Oker). Dabei werden die Schwefelmetalle zuerst in Sulfate verwandelt, das Eisensulfat wird in Schwefelsäure und Eisenoxyd zersetzt, das Kupfersulfat giebt dann mit dem Natriumchlorid Natriumsulfat und Kupferchlorid neben Chlorür und Oxyd. Die letzteren werden nach der Behandlung mit Wasser durch Salzsäure und flüchtige Chlorverbindungen, welche man als Nebenproduct gewinnt, in Lösung gebracht. [Dieselben verflüchtigen sich nämlich während des Processes und werden von dem in einem Koksthurm niederrieselnden Wasser aufgenommen.]

Ausführung. Man vollzieht die Röstung in Flammöfen, die mitunter mit Muffelöfen combinirt sind, meistens in rotirenden Oefen (Gibb). Der scheibenförmige Heerd wird durch Drehung eines Zapfens, auf dem er ruht, in rotirende Bewegung versetzt, gleichzeitig geht ein pflugschaarartiges Eisen auf demselben hin und her, um die Masse zu wenden. Diese Oefen arbeiten selbstständig, gleichmässig, bei niedriger Temperatur, erzeugen vorwiegend in Wasser lösliche Verbindungen und gestatten die Gewinnung des Natriumsulfates. Voraussetzung des Verfahrens ist geringer Schwefel- und Kupfergehalt (nicht über 6 Proc.). Das Auslaugen, Fällen und weitere Verarbeiten geschieht wie bei den oxydischen Erzen (s. auch Uebersichtstabelle der Verarbeitung der Kiesabbrände).

II. **Verhüttung oxydischer Erze.** A) *Auf trockenem Wege.* Die oxydischen Erze werden meistens zusammen mit den geschwefelten verhüttet, oder in Schachtöfen (Deutschland) oder Flammöfen (England) mit Kohle reducirt. Um der Verschlackung des Kupfers vorzubeugen, verwendet man dabei basische und eisenreiche Schlacken oder setzt schwefelhaltige Substanzen (Schwefelkies, geschwefeltes Kupfererz) zu; das Eisen reducirt das Kupferoxyd, die Schwefelverbindungen erzeugen Stein bildendes und daher nicht verschlackbares (s. u.) Schwe-

felkupfer (Chessy, Perm, Sibirien). B) *Auf nassem Wege.* Das Kupfer wird 1) in Lösung gebracht, und zwar entweder a) durch Behandlung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, [bei Anwendung der letztern gewinnt man nachher Eisenvitriol als Nebenproduct (Stadtbergen, Rochlitz, Commern)], seltener b) durch Einwirkung von aus Kiesen erzeugtem Schwefligsäureanhydrid und von Wasserdampf (Stadtbergen, Rheinbreitenbach, Skofia), oder c) durch Rösten des Erzes mit Schwefelkies, wobei Sulfat entsteht (Skofia), und Auslaugen des Sulfates mit Wasser oder mit den meistens auch noch freie Säure enthaltenden Mutterlaugen, aus denen das Kupfer bei einem früheren Turnus gefällt wurde, oder d) das Kupfer wird unter fortwährender Regenerirung des Lösungsmittels nach Hunt und Douglas in Lösung gebracht:

Man behandelt das Erz in diesem Falle mit einer Lösung von Eisenchlorür und Kochsalz: α) $CuO + FeCl_2 + NaCl = CuCl_2, NaCl + FeO$; das Kupferchlorid wird dabei vom Natriumchlorid gelöst. Aus dieser Lösung fällt man das Kupfer durch wenig Eisen: β) $CuCl_2 + Fe = Cu + FeCl_2$ und verwendet das dabei entstehende Eisenchlorür zum Extrahiren neuer Mengen Erz nach α) (Chile, Nordkarolina, Steffanshütte). Das hierbei erforderliche feine Aufbereiten, Zubrennen, heisse Auslaugen und Umrühren macht sich nur bei reicheren Erzen bezahlt.

Stets laugt man womöglich systematisch, reinigt darauf 2) die Laugen mitunter von Eisenarseniat durch einen kleinen Kalkzusatz (es darf kein Kupfer fallen), fällt dann 3) das Metall meistens a) durch Eisen (in der Regel durch billigeres Roheisen, wiewohl Schmiedeeisen geeigneter ist), selten b) durch Schwefelwasserstoff (aus Natriumsulfid und Kohlensäureanhydrid entwickelt), oder c) durch Kalk (Braubach).

Es wird zwei- bis dreimal so viel Eisen, wie die Theorie erfordert, verbraucht, weil sich freie Säure in der Lauge befindet, und dadurch gebildet wird, dass vorhandenes Oxydulsalz in Berührung mit der Luft unter Abspaltung von Säure in basisches Oxydsalz übergeht. Man fällt daher möglichst bei Luftabschluss (in bedeckten Behältern) und beseitigt einen Theil des Eisenoxyds vorher durch Kalk.

Das abgeschiedene Kupfer (Cementkupfer) wird durch Sieben und Waschen von Eisen und basischen Eisensalzen gereinigt.

Die *natürlichen*, aus Schwefelerzen in Gruben durch Oxydation entstandenen *Cementwässer* werden wie die bei

der Verhüttung der oxydischen Erze auf nassem Wege erhaltenen Laugen verarbeitet.

III. **Gediegenes Kupfer** braucht man nur wie das aus geschwefelten Erzen gewonnene zu raffiniren (S. 217) (am Obernsee in Amerika, Grünthal in Sachsen).

Chemische Aufsicht. Die *Bestimmung des Kupfers* geschieht entweder nach der sog. schwedischen Kupferprobe: Das Metall wird aus schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung durch Eisendrahtstifte gefällt (liefert für die Praxis genügende Resultate); oder (fast allgemein) durch galvanische Fällung aus schwefelsaurer Lösung. Das Kupfer setzt sich schön rosenroth und sehr dicht auf einem gewogenen Platinconus ab. [Man benutzte zur Fällung bisher die Meidingerschen Elemente nach der Modification von Pinkus, verwendet dazu aber in neuester Zeit die thermoelektrische Batterie von Clamond. (Bequeme Form, wenig Raum einnehmend, kostet keine Unterhaltung, gestattet mit wenig Kosten die Herstellung eines energischen, constant bleibenden Stromes.)]

9) Nickel*).

Erzeugnisse und Verwendung. Nickel. Dasselbe kommt meistens in Gestalt kleiner Würfel von 13 Mm. Seite mit 94 bis 99 Proc. Nickel in den Handel. Seiner silberähnlichen Farbe und seiner Widerstandsfähigkeit wegen wird es als veredelnder Bestandtheil zu Legirungen mit anderen Metallen, namentlich Kupfer, verwandt, besonders zur Fabrikation von Neusilber oder Argentan (10 Proc. Nickel, 60 Proc. Kupfer, 30 Proc. Zink,s. Legirungen), ferner von Scheidemünzen mit durchschnittlich 25 Proc. Nickel, 75 Proc. Kupfer (Deutches Reich, Schweiz, Belgien, Vereinigte Staaten von Nordamerika, Honduras, s. Legirungen); weiter zum Vernickeln von Eisen und Stahl, namentlich für Maschinentheile, Schlösser, Schlüssel, Uhrketten, Kaminverzierungen u. A. [Der Ueberzug von Nickel ist mindestens ebenso hart als das darunter liegende Metall und weit haltbarer, s. Galvanotechnik.]

Statistik. Die jährliche Production beträgt ungefähr

*) Die neuesten Fortschritte in Dr. Künzel's Abhandlung in Hofmann's Berichte über die Entwickelung u. s. w.

959 T. Davon liefert das deutsche Reich die Hälfte, Nordamerika ein Fünftel bis ein Siebentel, Oestreich und Brasilien je ein Neuntel, Schweden und Norwegen ein Dreizehntel, Belgien und Frankreich je ein Fünfzigstel. Fast die Hälfte allen Nickels wird in Berlin verarbeitet. Der Preis für das Kilogramm betrug 1874 3,38 M. (1860 2,02 M.)

Rohstoff. 1) Kupfernickel, $NiAs$ mit 43,5 Proc. Nickel. Meistens auf Gängen im Granit-, krystallinischen- und Kupferschiefergebirge. Das Nickel ist in kleiner Menge durch Kobalt und Eisen, das Arsen durch Antimon vertreten. 2) Weissnickelkies $NiAs$ mit 28,3 Proc. Nickel. Gemeinschaftlich mit Kupfernickel (Mansfeld, Thüringen, Andreasberg, Erzgebirge u. a. O.). 3) Rewanskit (Nickelsilicat), am Ural 1866 entdeckt. [4) Nickelhaltige Schwefel- und Magnetkiese (Dillenburg, Norwegen, Schweden) und 5) Bleierze (Pensylvanien).] Die Nickelerze kommen selten rein, meist vermischt mit anderen und mit erdigen Substanzen vor. Ausserdem 6) Hütten- und Fabrikationsproducte von der Gewinnung der Smalte: Kobaltspeise meist $NiCo_4As$ oder $(NiCo)_3As_2$ mit 48 Proc. Nickel, 42 Proc. Arsen, von der Gewinnung des Kupfers (Kupferspeise), des Bleies (Bleispeise); ferner Schwarzkupfer, Schlacken, Eisensauren und manche Braunsteinsorten (mit 0,5 Proc. Kobalt, 0,25 Proc. Nickel). [In England werden Rückstände von der Chlorbereitung mittelst Braunstein verhüttet.]

Fabrikation. Uebersicht. Mit der Gewinnung des Nickels ist häufig eine solche von Kobaltverbindungen verbunden. Sie ähnelt der des Kupfers (s. d.). Auch die hier zur Verarbeitung kommenden Erze und Producte sind sehr arm an Nickel, dagegen reich an namentlich Eisen, Arsen und Schwefel. Sie werden A) auf trockenem oder B) auf nassem Wege, in der Regel durch eine Combination beider zu gute gemacht. Das Verfahren auf nassem Wege ergiebt ein reineres Erzeugniss. Es liefert als Endproduct in der Regel Nickeloxyd, welches daher noch auf trockenem Wege reducirt werden muss. In den meisten Fällen wird ihm auch ein auf trockenem Wege erst concentrirtes Product übergeben. Eine solche Ansammlung ist nämlich wie beim Kupfer in der Regel vor der Abscheidung des Metalles erforderlich. Sie beruht wie dort auf der Flüchtigkeit des

Schwefels und Arsens und dem Unterschiede in der Affinität von Nickel und Kobalt einerseits, Eisen andererseits zu einerseits Sauerstoff, andererseits Schwefel und Arsen. Wenn nämlich Nickel, Kobalt und Eisen zwischen Sauerstoff, bezhgsw. verschlackender Kieselsäure einerseits und Arsen oder Schwefel andererseits zu wählen haben, so wird das Eisen stets verschlackt, Nickel und Kobalt vereinigen sich mit Schwefel oder Arsen und bilden, verbunden mit etwa vorhandenem Eisensulfid oder Arsenid, eine auf der Schlacke schwimmende, von derselben scharf getrennten Masse, die im ersten Falle (Nickel- [Kobalt-] Eisensulfid) Stein, im zweiten (Nickel- [Kobalt-] Eisenarsenid) Speise heisst. — Man vollzieht die Concentration, wie beim Kupfer, durch ein abwechselndes Rösten, d. h. Beseitigen der flüchtigen Bestandtheile, namentlich des Arsens und Schwefels, und reducirend-solvirendes Schmelzen, d. h. Verschlackung des Eisens. Wie beim Kupfer kann der Process nicht in einem Acte vollzogen werden, weil man nicht gleich allen Schwefel oder alles Arsen fortrösten darf. Denn beim Schmelzen wird diejenige Nickel- und Kobaltmenge, welche keinen Schwefel oder kein Arsen zu ihrer Bindung vorfindet, mit dem Eisen verschlackt. Das Verfahren ist bei der Steinarbeit um so schwieriger, weil Nickel und Kobalt in ihrer Affinität zum Schwefel vom Eisen nicht so verschieden sind, wie das Kupfer, und weil der Unterschied zwischen ihrer Affinität zum Schwefel und der des Eisens zum Schwefel kleiner ist als der entsprechende Unterschied in der Affinität zum Arsen. Um beim Speiseschmelzen den Eintritt von etwa vorhandenem Kupfer in die Speise zu verhindern, erzeugt man in solchem Falle neben derselben durch schwefelhaltige Zuschläge einen das Kupfer aufnehmenden Stein. Der Schwefelgehalt unterstützt ausserdem die Verflüchtigung des Arsens und bewirkt, dass mehr Kobalt als Nickel in den Stein geht. Mitunter (Ungarn, Salzburg) werden Stein wie Speise auch durch Oxydation (Verblasen) concentrirt. Man schmilzt sie dann auf einem Heerd unter Gebläsemitwirkung ein und zieht die sich bildende Schlacke von Eisenarseniat fortwährend ab.

Für A. *Das Verfahren auf trockenem Wege* ist eine vollständige Entfernung des Eisens ohne Verlust an Nickel und Kobalt auf die beschriebene Weise unmöglich. Die

neuerdings erfolgreich angewandte Trennungsmethode gründet sich darauf, dass, wenn ein Gemisch von Eisen, Nickel- und Kobaltsulfid mit Baryumsulfat und Quarzsand verschmolzen wird, zunächst (und man hat die Bemessung der dazu erforderliche Menge in der Hand) nur das Eisen mit dem Baryum als Eisen-Baryumsilicat unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid verschlackt wird. Auch das etwa vorhandene Kupferarsenid wird dabei als Kupfersulfid abgeschieden. Wahrscheinlich reagirt das Eisenarsenid zunächst mit dem Baryumsulfat unter Bildung von Baryumsulfid, welches wiederum mit dem Kupferarsenid unter Entwickelung von Arsen Kupfersulfid erzeugt. Die Trennung des Kobalts erreicht man nach Entfernung des Eisens durch Verschlackung mittelst reinen Quarzsandes. Das Kobalt wird aus dieser Schlacke durch Verschmelzen mit Soda gewonnen, es bleibt beim nachherigen Auslaugen als Oxydul zurück. — Die vollständige, nicht leichte Beseitigung von Arsen und Schwefel aus den von Eisen und Kobalt befreiten Stein und Speisen gelingt durch Todtrösten, Schmelzen mit Soda und Salpeter und darauf folgendes Auslaugen der gebildeten Sulfate und Arseniate. Das Nickeloxyd wird durch Kohle reducirt.

B) Das *Verfahren auf nassem Wege* erleidet Abweichungen und Aenderungen in der Reihenfolge der Abscheidungen durch die Verschiedenartigkeit der zu verarbeitenden Producte. [In der Regel wird (s. u.) das Eisen durch Alkali unter Zusatz von Chlorkalk (um das Chlorür in Chlorid überzuführen) gefällt, dann das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Ist sehr viel Kupfer und sehr wenig Eisen vorhanden, so muss die Reihenfolge, um einen überflüssigen Gebrauch von Chlorkalk zu vermeiden, umgekehrt werden. Das Kupfer ist grösstentheils als Chlorür vorhanden und wird bei Chlorkalkzusatz früher als das Eisenchlorür chlorirt.] Im Allgemeinen werden die dem Verfahren auf nassem Wege übergebenen Rohproducte 1) todtgeröstet (möglichste Entfernung von Schwefel und Arsen), 2) in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst, 3) wird das Eisen erforderlichenfalls durch Chlorkalk in Chlorid verwandelt (man vermeidet einen Ueberschuss von Chlorkalk, um kein Kobaltoxyd mit niederzuschlagen) und durch Kalk gefällt. Darauf wird 4) das Kupfer (Blei, Wismuth) durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali

niedergeschlagen, dann 5) das Kobalt durch Chlorkalk als Sesquioxyd, darauf 6) das Nickel als Hydroxyd oder Carbonat durch Kalkmilch oder Soda (s. u.). Das Nickeloxyd führt man dann 7) durch Glühen in den anhydridischen, in Säuren unlöslichen Zustand über und befreit es 8) vom überschüssigen Kalk und Gyps (8—12 Proc.). [Früher geschah dies in zeitraubender Weise durch Auswaschen der feingemahlenen Niederschläge mit saurem Wasser, jetzt zieht man den Kalk mittelst Salzsäure aus, verwandelt darauf den Gyps durch einviertelstündiges Kochen des Oxydes mit Soda in Calciumcarbonat, wäscht alsdann das Natriumsulfat mit Wasser, darauf das gebildete Carbonat mit salzsaurem Wasser aus.] Zur vollständigen Trennung des Nickels vom Kobalt fällt man das erstere aus concentrirter, etwas schwefelsaurer Lösung mit Ammonsulfat als Nickelammonsulfat. Durch Erhitzen wird vom letzteren das Ammonsulfat wieder getrennt und gewonnen, um von neuem als Fällungsmittel benutzt zu werden. Das Nickelsulfat wird durch Rösten mit Kohlenzusatz, darauf folgendes Glühen mit Soda und Salpeter und Auswaschen (um die letzten Spuren von Schwefel zu entfernen) in Oxyd verwandelt. Aus der Lösung fällt man das Kobalt mit Ammonsulfhydrat und verwandelt das Kobaltsulfid durch Rösten und Glühen mit Soda und Salpeter wie oben das Nickel in Oxyd. Die Fällung des Kobalts mit Kaliumnitrit ist aus einer gleichzeitig Kalk oder andere alkalische Erden enthaltenden Lösung nicht möglich, weil dann gleichzeitig Nickel als Calciumnickeldoppelsalz gefällt wird: $K_2CaNi(NO_2)_6$ [entsprechend der Zusammensetzung des gelben Blutlaugensalzes: $K_4Fe(CN)_6$: dem Kaliumkobaltnitrit $K_6Co_2(NO_2)_{12}$ entspricht das rothe Blutlaugensalz: $K_6Fe_2(CN)_{12}$].

Der Rewanskit (Nickelsilicat), mitunter auch andere Erze oder Producte, werden einfach mit Schwefelsaure angerührt und in dieser Gestalt so lange erhitzt, bis die Kieselsaure unloslich geworden und das Eisenoxydulsulfat unter Abscheidung von unlöslichem Eisenoxyd zersetzt ist. Die nun gewonnene wassrige Losung ist bequemer zu verarbeiten (s. nebenstehende Tabelle).

Ausführung. A) *Auf trockenem Wege.* Dieselbe gleicht ebenfalls der bei der Kupfergewinnung. Es wird in Haufen, Stadeln oder Schachtofen geröstet, in Schachtöfen, und zwar Tiegel-, Sumpf- oder Brillenöfen oder (namentlich in England) in Flammofen verschmolzen. Auch die Behandlung mit Schwerspath zur vollständigen und verlustlosen Beseitigung des Eisens nimmt man im

Erze und Hüttenproducte enthaltend

Nickelsulfid — Nickelarsenid

durch Rösten und reducirend-solvirendes Schmelzen oder durch Verblasen concentrirt

in Stein oder in Speise

todtgeröstet, von dem letzten Eisengehalt durch Schmelzen mit Schwerspath und Quarz, vom Kobaltgehalt durch Schmelzen mit reinem Quarzsand, vom letzten Schwefel- und Arsengehalt durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Auslaugen befreit.

Aus diesem Product wird:

	auf trockenem Wege:	auf nassem Wege:
das Eisen entfernt:	durch Schmelzen mit Schwerspath und Quarz	durch Oxydation zu Chlorid mittelst Chlorkalk und Fällen mit Kalk
das Kupfer " :	durch Steinbildung beim Schmelzen mit Schwerspath	durch Schwefelwasserstoff
das Kobalt " :	durch Schmelzen mit Quarz ×	durch Fällung mit Chlorkalk ×
das Nickeloxyd abgeschieden:	durch Schmelzen mit Soda und Salpeter (zur Beseitigung der letzten Spuren von Arsen und Schwefel)	durch Fällung mit Aetzkalk, Trennung von den letzten Spuren des Kobalts durch Fällung als Nickelammonsulfat

Nickeloxyd — mit Holzkohle reducirt — Nickel

Die bei × gewonnenen kobaltreichen Zwischenproducte werden geröstet, mit Soda und Salpeter geglüht und ausgelaugt — Rückstand. Kobaltoxyd

Flammofen vor. Die Reduction des Nickeloxydes geschieht neuerdings durch einfache Berührung der zu Würfeln gepressten Masse mit grobgestossener Holzkohle bei Rothgluth. Früher wurden die Würfel mit Mehl, Melasse u. dergl. angeknetet. Bei der Reduction nehmen die bereits reducirten äusseren Schichten der Würfel Kohlenstoff auf und übertragen denselben zur Reduction an den Kern. Man führt den Process (meistens) in theurer Weise in Thontiegeln, die auf der Sohle eines Flammofens stehen, aus, oder (weil ökonomischer) in vertikalen Thonröhren, welche von der Flamme umspielt und continuirlich mit dem Gemenge (Würfel von Nickeloxyd und zerstossener Holzkohle) beschickt werden, alle dreiviertel bis eine Stunde zieht man aus ihnen reducirtes Nickel. Bei fortdauernder Gluth nimmt das Nickel immer mehr Kohlenstoff auf und wird dadurch zuletzt schmelzbar. War die Temperatur nicht hoch genug, so ist das Metall schwamm- oder pulverförmig.

2) Beim *Verfahren auf nassem Wege* verwendet man bei der Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff das von Gerstenhöfer für die Ausfällung des Arsens aus der Schwefelsäure ersonnene, das Gas vollständig ausnützende Verfahren (s. S. 298). Auch die Schwefelcalciumrückstände der Sodafabrikation werden wohl zur Erreichung desselben Zweckes in Gestalt eines feinen Breies so lange in die sauer gehaltene Nickellösung eingetragen, als noch Kupfer ausfällt.

10) Wismuth.*)

Producte und Verwendung: Wismuth. Das röthlichweisse, starkglänzende, harte und spröde Metall kommt in Gestalt halbkugelförmiger Brode von 10—12 Kg. Gewicht, mit einem Gehalte von 93,4—99,8 Proc. (silberhaltig) in den Handel und wird 1) seiner Leichtschmelzbarkeit wegen (Schmelzpunkt 264° C.) zur Darstellung leicht flüssiger Legirungen mit Zinn, Blei und Cadmium (S. 265), zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten und Stereotypplatten, zu Schnellloth, zu Sicherheitsverschlüssen bei Dampfkesseln, zu Metallbädern (zum Anlassen des gehärteten Stahles), zu Schreibstiften auf mit Knochenasche überzogenem Papier u. A. verwandt. [Die Legirungen des Wismuths sind zum Clichiren besonders geeignet, weil sie sich beim Erstarren ausdehnen, und daher in die feinsten Vertiefungen eindringen. — Bei den Sicherheitsverschlüssen an Dampfkesseln schmilzt der Dampf, sobald er eine bestimmte Span-

*) Ausführlich in Cl. Winkler's Abhandlungen in Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie.

nung und damit eine bestimmte Temperatur erlangt hat, den Verschluss und bricht sich dadurch Bahn]. 2) Die grösste Menge Wismuth wird zur Darstellung von basischem Wismuthnitrat (Magisterium Bismuthi, Bismuthum subnitricum) verwandt, welches in Form von Pulver oder en pâte a) (am ausgedehntesten) als bewährtes Heilmittel (namentlich in Paris beliebt) gegen Dysenterie und Cholera dient, [die französische Armee verbraucht jährlich 1250 Kg.], b) als weisse Schminke [Blanc d'Espagne, Blanc de fard], c) zur Darstellung von Porzellanlüsterfarben verbraucht wird. — [Cl. Winkler empfiehlt Wismuthnitrat als Aetzmittel an Stelle des theuerern Höllensteins, ferner Wismuthoxyd (statt Bleioxyd), namentlich zusammen mit Thallium (statt Kalium) zur Herstellung stark lichtbrechender Gläser. Wismuth liefert Gläser von höherem Lichtbrechungsvermögen als Blei, lässt sich in grösserer Menge als dieses in die Silicate einführen, ohne dieselben (wie Blei) zu weich und gegen eine Schwefelwasserstoffatmosphäre empfindlich zu machen]. **Statistik.** Jährliche Production: 25 T. Davon liefern die sächsischen Blaufarbenwerke 18 T., Freiberg 2,5 T., England 2,5 T., Johanngeorgenstadt 1,5 T., Altenburg 500 Kg. — Die Industrie besteht kaum 50 Jahre und hat sich erst in der letzten Zeit seit Verwendung der Wismuthpräparate zu medicinischen Zwecken (1858) sehr ausgedehnt. Der Preis stieg von 6 M. (1858) auf 38 M. (1869) für das Kilogramm und schwankt mit dem mehr oder weniger heftigen Auftreten der Dysenterie.

Rohstoff. Gediegenes (sehr reines) Wismuth (meist), seltener Wismuthocker, Bi_2O_3, sehr selten Wismuthglanz Bi_2S_3. Das Erz findet sich im Granit, Gneiss, Glimmerschiefer, im Uebergangs- und Kupferschiefergebirge auf Kobalt- und Silbergängen, häufig mit anderen Erzen. Die grösste Menge liefert Schneeberg (Erzgebirge), geringere andere Theile des Erzgebirges, ferner Thüringen, Hessen, Schwarzwald, Norwegen, Schweden, England.

Fabrikation. a) aus *reichem gediegenen Wismuth* (am ausgedehntesten auf den sächsischen Blaufarbenwerken Oberschlema und Pfannenstiel betrieben). Dieselbe geschah früher in unvollständiger Weise durch Aussaigern des Metalls aus gusseisernen Röhren, welche geneigt in einem Gefässofen lagen. Jetzt wird das Erz geröstet (zur Beseitigung etwa vorhandenen

Schwefels), darauf mit Kohle (zur Reduction), mit Eisen (zur Entschwefelung) und mit Schlacken in den zur Smaltegewinnung dienenden Glashäfen verschmolzen. Dabei scheidet sich unter der Schlacke eine obere Metallschicht von Kobaltspeise (Arsenkobalt, Arsennickel, Arseneisen), darunter eine davon scharf getrennte von Wismuth ab, welche man, sobald die Speiseschicht erstarrt ist, (das Wismuth erstarrt erst bei weit niedrigerer Temperatur) absticht (Rohwismuth) und dann zur Beseitigung kleiner Mengen Schwefel, Arsen und fremder Metalle, auf einer geneigten Eisenplatte, auf der ein Feuer entzündet ist, langsam saigert. Die fremden Metalle bleiben als „Gekrätz" zurück, das Arsen wird verflüchtigt, das Raffinationswismuth fliesst in halbkugelförmige Formen und erstarrt. — b) aus *wismutharmen Silbererzen*. Das Wismuth sammelt sich in diesem Falle im Blicksilber an und geht beim Feinbrennen des letzteren in die Glätte beziehungsw. die aus Mergel bestehende Sohle des Heerdes. In Freiberg und Altenberg wird die letztere (Testasche, mit einem Gehalt von 5—20 Proc. Wismuth) gepocht und mit verdünnter Salzsäure, welche das Wismuth löst, behandelt. Aus dieser Lösung fällt man das Metall als Oxychlorid durch Wasser und wiederholt diese Operation nochmals, um mitgefallenes Eisen und Blei zu beseitigen. Den getrockneten Niederschlag reducirt man in eisernen Tiegeln mit Kohle und Soda unter Zusatz von Glas. In Frankreich wird das Wismuth aus der salzsauren Lösung statt mit Wasser durch eiserne Stäbe, die man hineinstellt, gefällt.

Aus *Legirungen* (mit Blei und Zinn) gewinnt man das Wismuth zurück, indem man dieselben gleichfalls mit Salzsäure auszieht. Aus der Lösung krystallisirt dann ein Theil des mitgelösten Zinns als Chlorür. Die erstere wird darauf mit Salpetersäure oxydirt, das Wismuth mit Wasser gefällt und wie oben weiter verarbeitet.

Das für den medicinischen Gebrauch bestimmte Metall schmilzt man, um es vollständig von Arsen zu befreien, mit 5—30 Proc. Salpeter (auch wohl Wismuthoxyd oder basischem Nitrat) um. [Cl. Winkler hat zu der schwierigen Gewinnung des im Wismuth enhaltenen Silbers Zink (wie bei der Entsilberung von Werkblei) empfohlen].

11) Silber.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Silber. Es wird wegen des eigenthümlich schönen Glanzes, wegen seiner Widerstandsfähigkeit und ausserordentlichen Dehnbarbarkeit namentlich zur Herstellung von Münzen, Schmuck-Gegenständen, Tafelgeschirren und zum Ueberziehen unedler Metalle verwandt. — Silbernitrat benutzt man in der Photographie (grösste Menge), in der Medicin, als Zeichentinte und zu anderen Zwecken.

Die der Verwendung des Silbers zu Münzen, Schmuck und Geräth entgegenstehenden Eigenschaften: Weichheit und Mangel an Klang lassen sich durch einen kleinen Zusatz von Kupfer, welches ausser dem Golde allein von allen Metallen die werthvollen Eigenschaften des Silbers nicht beinträchtigt, heben. Selbst kleine Mengen von Wismuth, Arsen, Antimon machen das Silber spröde. (s. Legirungen.)

Nebenproducte. Häufig Metalle (Gold, Kupfer, Blei u. A.), mit denen das Silber im Erz oder Hüttenproducte gemengt oder verbunden war, und Metallverbindungen, welche bei der Gewinnung entstanden: Bleiglätte [wird zur Glasfabrikation (Krystallglas, Flintglas, Strass), zur Herstellung von Glasur, Kitt, Mennige, Bleiacetat, Bleiweiss (s. d.) u. A. verwandt]; ferner Eisenvitriol und Kupfervitriol (s. d.)

Statistik. Etwa für 5000 Mill. Mark Silberschmuckwaaren und Geräthe sind in der Welt, 10000 Mill. Mark cursiren als Münzen. — Die jährliche Production an Silber beträgt etwa 200 Mill. Mark. Davon liefert Mexiko fast die Hälfte, Chile über $^1/_{10}$, Peru, Australien und Deutschland je $^1/_{12}$, Frankreich $^1/_{30}$, Russland und Grossbritannien je $^1/_{50}$, Skandinavien, die vereinigten Staaten und Bolivien je $^1/_{200}$, kleine Mengen ausserdem: Oesterreich-Ungarn, Ecuador, Brasilien. — In Preussen wurden 1872 80 T. gewonnen. Davon lieferte $^1/_3$ Westphalen, Rheinprovinz und Hessen-Nassau; je $^1/_4$ Sachsen und Hannover, den Rest Schlesien. Der Preis des Silbers ist durch die Goldwährung seit 1870 um 7,60 Mark für das Kg. gesunken. Das Preisverhältniss zwischen Silber und Gold wurde auf 1 : 15,5 festgesetzt, es hat sich aber auf 1 : 16 gestellt. Den Verbrauch an Silbernitrat durch die Photographie schätzte Wagner 1873 auf 70 T. im Werthe von 12600000 Mark, Vogel auf mehr als das Doppelte. In Berlin allein wurden 1873 mehr als 7,5 T. Silber auf Nitrat verarbeitet. — An Glätte wurden 1871 in Preussen 3700 T. für 126 Mill. Mark gewonnen.

Rohstoff. 1) Eigentliche Silbererze, Verbindungen von namentlich Silber, Schwefel, Arsen, Antimon. a) Gediegenes Silber mit 99,8 Proc. Silber (Kongsberg, Andreasberg, Freiberg, Obernsee, Californien, Altai, Chile). b) An-

timon-Silber, Ag_2 Sb bis Ag_6 Sb. mit 64—84 Proc. Silber (Andreasberg, Wolfach, Allemont, Chile, Mexico). c) Tellur-Silber, Ag_2Te mit 61 Proc. Silber (goldhaltig), (Californien, Siebenbürgen, Altai). d) Silberglanz, Ag_2S mit 87 Proc. Silber (Freiberg, Schemnitz, Kongsberg, Andreasberg, Altai, Mexico, Chile). e) Dunkelrothgültigerz, Ag_3SbS_4 mit 58 Proc. Silber und f) Lichtrothgültigerz, Ag_4AsS_3 mit 64 Proc. Silber (Andreasberg, Freiberg, Baden, Cornwall, Kongsberg, Mexico). g) Sprödglaserz, Ag_6 Sb S_4 (Andreasberg, Freiberg, Böhmen, Schemnitz, Mexico). h) Miargyrit, Ag Sb S_2 (Freiberg, Spanien, Mexico). i) Polybasit, Ag_9 Sb S_6 (Andreasberg, Freiberg, Schemnitz, Joachimsthal, Mexico). [Ausserdem: Kupfersilberglanz (Cu Ag S), Silberchlorid, -bromid und -jodid (Mexico, Chile)]. 2) Silberhaltige Erze (Silber ist darin nur Nebenbestandtheil): Bleierze (Bleiglanz), Kupfererze (Fahlerze, Kiesabbrände) Zinkerze. Geschwefelte Erze sind reicher als oxydische, Bleierze reicher als Kupfererze, diese reicher als Zinkerze, diese reicher als Eisenerze. Am meisten Silber liefert von ihnen der Bleiglanz. — Bei allen derartigen Erzen sammelt sich das Silber (und Gold) ohne Weiteres in dem vorherrschenden Metalle, Blei oder Kupfer, (bei Zink im Rückstand der Destillation), im Laufe der Abscheidung desselben an.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung zerfällt in eine solche von I. Rohsilber (Blicksilber), welches noch 5 bis 10 Proc. fremde Metalle, namentlich Blei, Kupfer, auch wohl Arsen, Antimon, Wismuth, Nickel enthält, und von II. Raffinirtem Silber (Feinsilber, Brandsilber) aus dem Rohsilber, dem nur einige Tausendtheile von Blei, Kupfer, Arsen und Antimon beigemischt sind. Fast immer wird das Silber begleitet von Gold, welches sich bei der Gewinnung in ihm ansammelt. Die grösste Menge des gewonnenen Silbers geht daher noch in die Goldarbeit (s. d.).

I. Die **Darstellung von Rohsilber** geschieht A. auf trockenem oder B. auf nassem Wege, häufig durch eine Verknüpfung beider.

A. Das *Verfahren auf trockenem Wege* gründet sich auf die grosse Affinität des Bleies zum Silber und dessen Leichttrennbarkeit von demselben durch Oxydation. Schmilzt man das irgendwie z. B. mit Schwefel, Antimon, mit Schwefelsäure, selbst mit Kupfer verbundene Silber mit Blei, ja nur

mit Bleioxyd oder -sulfat zusammen, so nimmt das Blei alles Silber in sich auf und bildet damit „Werkblei“: a) $Ag_2S + Pb_x = Ag_2Pb_{x-1} + PbS$, b) $Ag_2S + 2PbO = 2AgPb + SO_2$, c) $Ag_2S + SO_2.O_2Pb = Ag_2Pb + 2SO_2$, d) $SO_2(OAg)_2 + 3Pb = Ag_2Pb + 2PbO + SO_2$. Unterwirft man silberreiches Werkblei einem oxydirenden Schmelzen (Abtreiben), so wird das Blei in abfliessendes Oxyd (Glätte) verwandelt, das Silber bleibt regulinisch zurück (Blicksilber). Silberarmes Werkblei, welches unter 0,02 Proc. Silber enthält, muss, um erheblichen Verlusten vorzubeugen, auf andere Weise entsilbert werden. Dies geschah bis vor Kurzem ausschliesslich durch das Pattinsoniren, jetzt fast allgemein durch das Entsilbern mittelst Zink. Das Pattinsoniren gründet sich auf die Erscheinung, dass beim Erkalten von eingeschmolzenem Werkblei zunächst fast silberfreies Blei krystallisirt, durch dessen Beseitigung daher eine Concentration des Silbers in weniger Blei erreicht wird. Durch ein fractionirtes Verfahren, wiederholtes Auskrystallisiren von silberfreiem Blei, sowohl aus den wiedereingeschmolzenen Krystallen als auch aus dem anfangs flüssig bleibenden Bleibade (natürlich eines jeden für sich) kann man die Anreicherung von 0,007 Proc. auf 1,6 und mehr, die Entarmung des Bleies auf 0,001 Proc. bringen. — Das Entsilbern mit Zink beruht einmal auf der grossen Affinität zwischen Silber und Zink, dieselbe ist grösser als die zwischen Blei und Silber; dann auf der geringeren zwischen Blei und Zink, das eine Metall kann vom andern höchstens 2 Proc. festhalten; endlich auf der Leichttrennbarkeit des Silbers vom Zink durch Oxydation des letzteren. Schmilzt man Werkblei, welches bis zu 0,14 Proc. Silber enthält, mit 1,5 Proc. Zink ein, so scheidet sich ein alles Silber bis auf 0,0002 Proc. enthaltender Schaum ab, aus dem, wie aus der zurückbleibenden Zinkbleilegirung, das Zink durch überhitzten Wasserdampf als Zinkoxyd abgeschieden wird. ($ZnAg + H_2O = Ag + ZnO + H_2$).

B. Die *Verfahren auf nassem Wege* folgen drei verschiedenen Gesichtspunkten: a) Man reducirt das Silber aus seiner Verbindung im Erz, nimmt es in Quecksilber auf und destillirt dieses dann ab (Amalgamation). Ein Natriumgehalt erhöht die Lösungsfähigkeit des Quecksilbers namentlich für Gold. Man

extrahirt dabei das Silber entweder aus dem Erz unmittelbar, und zwar α) durch das gleichzeitig zur Amalgamation dienende Quecksilber, $Ag_2S + 2Hg = Ag_2Hg + HgS$ (Mühlen- oder Arrastraamalgamation), β) durch Quecksilber und Eisen zugleich: $Ag_2S + Hg + Fe = Ag_2Hg + FeS$ (Pfannenamalgamation, Washoe-Process). Oder man bildet zunächst Silberchlorid, und zwar γ) auf trockenem Wege, durch Rösten des Erzes mit Kochsalz, worauf das Silberchlorid mittelst Eisen oder Kupfer zerlegt wird: 1) $Ag_2S + 2NaCl = 2AgCl + Na_2S$. 2) $2AgCl + Fe = 2Ag + FeCl_2$ (europäische Fässeramalgamation), oder δ) durch Behandlung auf nassem Wege mit Kupferchlorür [welches aus Kochsalz und Kupfersulfat innerhalb des Processes erzeugt wird] und darauf folgende Zersetzung mittelst Quecksilber: 1) $Ag_2S + 2NaCl + SO_2.O_2Cu = 2AgCl + CuS + SO_2(ONa)_2$, 2) $2AgCl + Hg = 2Ag + HgCl_2$ (amerikanische Haufenamalgamation). Mitunter werden mehrere dieser Methoden, namentlich das europäische und amerikanische Verfahren, verknüpft. — b) Man bringt das Silber (namentlich in Kupfersulfid enthaltenes) in einen löslichen Zustand, indem man es mit oder ohne Zusatz von Kochsalz röstet und dadurch im ersten Falle Silberchlorid, im zweiten Silbersulfat erzeugt, laugt darauf das Silberchlorid mit α) Kochsalz- (Augustin) oder β) Natriumhyposulfitlösung (Patera), das Sulfat γ) mit angesäuertem Wasser (Ziervogel) aus und fällt das Silber aus diesen Lösungen durch Kupfer; [wenn sie mit Natriumhyposulfit gewonnen wurden (Patera), durch Schwefelwasserstoff] (Verfahren der Auflösung und Fällung). c) Man behandelt α) silberhaltiges Kupfersulfid (Kupferstein) in der Siedhitze mit Schwefelsäure von 49—50° B., β) silberhaltiges Kupfer (Schwarzkupfer) bei 80° C. und bei Luftzutritt mit verdünnter Schwefelsäure (26—32° B.). Dabei wird in beiden Fällen alles Kupfer gelöst und nachher durch Krystallisation als Kupfervitriol gewonnen, alles Silber bleibt in einem Schlamme, der nachher in Blei aufgenommen („verbleit") und abgetrieben wird, ungelöst zurück. (Verfahren der Schwefelsäurelaugerei.)

Das Verfahren auf trockenem Wege (Verbleiung) ist seiner Kostspieligkeit wegen (es liefert sehr viel Zwischenproducte) mehr und mehr auf die silberhaltigen Bleierze beschränkt. [Das Silber sammelt sich ohne Wei-

teres in dem fallenden „Werkblei" an.] Für die Anreicherung des Silbers im Blei ist das *Entsilbern mit Zink* billiger, gefahrloser für die Arbeiter, leichter zu leiten, gestattet weniger reinen Rohstoff (nur nicht zuviel Antimon) und schliesst zugleich eine vollständigere Raffination des Bleies in sich als das *Pattinsoniren*. Man verwendet das letztere daher auch nur noch für reines Werkblei. Die Verbleiung wurde für andere Silberverbindungen von den Methoden auf *nassem Wege* verdrängt. Diese verlangen, mit Ausnahme der Schwefelsäurelaugerei, reineren Rohstoff (schädlich sind besonders Arsen, Antimon, Blei und Zinkblende) und gestatten ausser jener keine so vollständige Gewinnung des das Silber meistens begleitenden Goldes. Die *Amalgamation* ist ergiebiger, rascher, übersichtlicher und an Brennstoff billiger als die Verbleiung, aber kostspieliger durch den grossen Verbrauch von Quecksilber, von dem viel als Chlorid verloren geht. Auch sie wird mehr und mehr durch das Verfahren der Auflösung und Fällung, mehr noch durch das der Schwefelsäurelaugerei verdrängt. Von den Amalgamationsverfahren besitzt nur das europäische allgemeine Anwendbarkeit, die anderen setzen gediegenes oder mit Schwefel verbundenes Silber in reinen Erzen voraus. Um sie allgemein anwendbar zu machen, wird neuerdings das Erz vielfach vorher geröstet (Arsen und Antimon verflüchtigt, Eisen in Oxyd verwandelt). Das europäische, früher namentlich in Freiberg ausgeführte Verfahren liefert gegenüber dem amerikanischen eine grössere Ausbeute, verbraucht weniger Quecksilber und Zeit, erfordert aber mehr Brennstoff, Kochsalz und Apparate und ist daher für Mexiko nicht geeignet. Die Mühlen- oder Arrastraamalgamation begünstigt namentlich die Gewinnung des das Silber begleitenden Goldes. Bei der Pfannenamalgamation werden besonders Brennstoff und Arbeitskraft erspart. Die *Verfahren der Auflösung und Fällung* bringen das Silber sehr vollständig, sehr rasch und am billigsten aus, erheischen aber auch sehr reines Erz und sind schwieriger auszuführen. Der einfachste und billigste Ziervogel'sche Process verlangt das reinste Material und die grösste Sorgfalt bei der Ausführung. Er wird nur für reinen Kupferstein verwandt (Mansfeld). Das Augustin'sche Verfahren benutzt man in veränderter Form immer mehr

zur Entsilberung sehr armer Kupfererze (namentlich Kiesabbrände), das Patera'sche scheint sich zur Verarbeitung der Abfälle in Mexiko einzubürgern. (Natriumhyposulfit löst vierunddreissigmal so viel Silberchlorid als Natriumchlorid). Das Verfahren der Schwefelsäurelaugerei ist am einfachsten, am billigsten, erschöpft das ihm unterworfene Schwarzkupfer und den Kupferstein sehr vollständig und beansprucht keine besondere Reinheit des Rohstoffes. Aber das Silber wird bei ihm nicht, wie bei dem Verfahren der Lösung und Fällung, direct in metallischem Zustande und nicht so rasch gewonnen, erheischt daher noch ein Verschmelzen mit Blei, wobei, wenn der Schlamm arsen- und antimonreich ist, leicht Silber verflüchtigt wird. Ferner wird das Kupfer, welches hier stets in grosser Menge zugegen ist, nicht als solches, sondern als Kupfervitriol erhalten. Ob man das silberhaltige Kupfer als Schwarzkupfer, wie am Harz, oder als Kupferstein, wie in Freiberg, verarbeiten soll, entscheiden, da die Ausführung beider Verfahren ziemlich gleich viel kostet, die Lokalverhältnisse. (S. nebenstehende Tabelle.)

II. Die **Darstellung von Feinsilber** aus dem Rohsilber geschieht durch ein oxydirendes Schmelzen, wobei die fremden Bestandtheile verflüchtigt und verschlackt werden.

Ausführung. A. *Verfahren auf trockenem Wege.* Die Verbleiung von silberreichen Erzen und Hüttenproducten (Stein, Speise, Schwarzkupfer) geschieht durch ein Einschmelzen derselben in metallisches Blei (Eintränken), von minderreichen durch ein gemeinsames Verschmelzen mit Bleierzen oder bleiischen Zuschlägen, von armen durch eine vorhergehende Ansammlung des Silbers in einem vorwiegend aus Eisensulfid bestehenden Stein (s. Kupfergewinnung). Der Stein wird, wenn er noch sehr silberarm ist, durch abwechselndes Rösten und reducirend-solvirendes Schmelzen concentrirt, dann eingetränkt oder auf nassem Wege entsilbert. Beim Abtreiben von silberreichem Blei erkennt man das Ende des Processes daran, dass der stark leuchtende Silberspiegel frei bleibt (Blicken des Silber).

Die Steinconcentration des Silbers geschieht meistens in Schachtöfen, das Abtreiben in der Regel mit kaltem Wind in Flammöfen. Die Heerdsohlen der Treiböfen sind, um Bleioxyd einsaugen zu können, mit Mergel ausgeschlagen. Dieselben liegen entweder fest, unbeweglich in dem mit einer beweglichen Haube versehenen

Uebersicht der Silbergewinnung.

I. Darstellung von Rohsilber.

A. Auf trockenem Wege.

- Durch Verbleiung, vorzugsweise aus Bleierz (Deutschland) . . . Werkblei. Dieses wird
  - wenn reich: direct . . . . abgetrieben
  - wenn arm: entweder α) pattinsonirt oder β) mit Zink entsilbert und dann abgetrieben

B. Auf nassem Wege.

- a) Durch Amalgamation namentlich aus Erzen (Amerika) . .
  - nach unmittelbarer Reduction des Silbers aus dem Erz . .
    - durch α) Quecksilber: Mühlen-Amalgamation,
    - durch β) Eisen und Quecksilber: Pfannen-Amalgamation;
  - nach Chlorirung des Silbers . .
    - γ) auf trockenem Wege u. nach Reduction durch Eisen oder Kupfer: deutsche Amalgamation;
    - δ) auf nassem Wege und nach Reduction durch Quecksilber: amerikanische Amalgamation.
- b) Durch Auflösung und Fällung, aus kupferhaltigem Silber (Mansfeld) und aus Kiesabbranden (England) . . . .
  - α) nach Röstung mit Kochsalz und Extraction mittelst Kochsalzlösung: . . . . Augustin's Verfahren;
  - β) nach Röstung mit Kochsalz und Extraction mit Natriumhyposulfitlösung: . . . . Patera's Verfahren;
  - γ) nach Röstung für sich und Extraction mit Wasser: Ziervogel's Verfahren,
- c) Durch Auslaugen mit Schwefelsäure (Deutschland) . . . .
  - von α) Kupferstein
  - von β) Schwarzkupfer

  . . . . Schwefelsäurelaugerei.

II. Darstellung von Feinsilber.

Durch oxydirendes Schmelzen des Rohsilbers.

Ofen (deutscher Ofen) oder sie sind beweglich (englischer Ofen), so dass gleich nach Beendigung des Processes mit Ausnutzung der Ofenwärme ein neuer, frischbeschickter Heerd (Test) eingesetzt werden kann. Das Feinen folgt dann unmittelbar auf das Abtreiben entweder im Treibofen selbst, oder im Flammofen, oder in Tiegeln. Die Production ist im englischen Ofen eine geringere als im deutschen und erfordert reineres Blei. Die Bleiglätte wird verkauft oder mit Kohle reducirt (s. Bleigewinnung).

α) Das Pattinsoniren wird entweder durch Handarbeit in einer Reihe terrassenförmig nebeneinander geordneter guss- oder schmiedeeiserner Kessel vorgenommen, aus denen man die gebildeten Krystalle mittelst eines siebartigen Löffels heraushebt und in benachbarte füllt, um sie hier systematisch weiter zu entarmen. Wird mit gespanntem Wasserdampf (3 — $3^1/_2$ Atmosphären) gerührt, so gewinnt man reineres Blei und spart zugleich an Blei (geringere Oxydation), an Zeit und Arbeit. Oder man arbeitet mechanisch (um die Hälfte billiger) mit einem mit Wasserkühlung versehenen und durch Dampf getriebenen Rührwerk. Die Temperatur darf nicht zu hoch sein, sonst entstehen keine Krystalle, nicht zu niedrig, sonst schliessen die zuletzt entstandenen zu viel Silber ein. Je reiner das Werkblei ist, um so besser ist die Ausbeute. Man schöpft in der Regel bei jeder Operation für reicheres Blei zwei Drittel (Drittelsystem), für ärmeres sieben Achtel (Achtelsystem) des Kesselinhaltes an Krystallen aus. — β) Beim Entsilbern mit Zink nimmt das letztere zuerst alles Gold und alles Kupfer auf. Dies benutzt man zu einer Trennung derselben vom Silber, indem man anfangs nur eine kleine Menge Zink, 0,16 Proc., zusetzt. Der dadurch gewonnene „Kupferschaum" enthält: 89,46 Blei, 5,78 Zink, 4,52 Kupfer, 0,243 Silber, Spuren von Gold (Rammelsberg). Wie beim Pattinsoniren concentrirt man dann das Silber im Zinkschaum systematisch. Eisen wird wie das überschüssige Zink vom Armblei aufgenommen und nachher wie dieses durch überhitzten Wasserdampf daraus entfernt. Antimon lässt sich vollständig nur durch Polen aus dem entsilberten Blei beseitigen, Wismuth nur durch theilweises Abtreiben. Das silberhaltige Product wird unter Zusatz der Zwischenproducte (Eintränken) abgetrieben. Schattenseiten des Verfahrens sind ein, wenn auch nur kleiner, Zinkverlust (aus dem reichen Zinkschaum), s. Einlage.

gol

es bleibt zurück.

bleibt flüssig
ärmeres Werkblei

durch Zinkzusatz (52,5 Kg)

es bleibt flüssig.

Armblei mit 0,0004 Proc. Silber
(Zink, Antimon)

Luftabschluss mit Wasserdampf behandelt,
nicht mehr lappt und der durch das Zink
verdeckte Antimonstern erscheint

Blei, Antimon

mit gespanntem Wasserdampf bei Luftzutritt gepolt, bis der Abstrich nicht mehr schwarz, sondern gelb (Glätte) erscheint, das Blei frei von Blasen ist und blaue Anlauffarben zeigt

Abstrich
Blei-Antimon-Oxyde

gesaigert und
reducirt

Rückstand.

Kupfer

Silb
0,12—
(
gel
Goldsc

Hartblei

Raffinirtes Blei
84,5 Proc.
Verlust. 1,418 Proc.



Das Feinen des Blicksilbers geschieht meistens im Flammofen, selten unter der Muffel oder vor dem Gebläse in Testen oder in Tiegeln, in diesem Falle rasch, zur möglichsten Vermeidung von Verflüchtigung des Silbers.

B) *Verfahren auf nassem Wege.* a) Amalgamation. α) Bei der Mühlen- oder Arrastraamalgamation werden die Erze mit Quecksilber und Wasser vermahlen, und das Amalgam so lange zur Behandlung neuer Mengen Erz verwandt, bis der Gehalt desselben an Gold und Silber höchstens 20 Proc. beträgt. Der feste silberreiche Theil des Amalgams wird zunächst von dem flüssigen silberarmen, welchen man später immer wieder zum Amalgamiren verwendet, durch Pressen in ledernen oder Zwillich-Beuteln (mit der Hand, hydraulisch oder mittelst Centrifuge) getrennt und darauf das Silber vollständig vom Quecksilber durch Destillation (Ausglühen) befreit. Dies Verfahren nimmt man (selten noch) in Glockenöfen vor:

Ueber einen mit eisernen Tellern oder Schalen, auf die das Amalgam gelegt wird, besetzten Dorn ist eine eiserne, mehr hohe als breite Glocke gestulpt, welche von aussen durch eine sie umgebende Feuerung erhitzt wird. Die Glocke ist unten durch Wasser abgesperrt. In dieses gelangt der Quecksilberdampf bei der Destillation und wird dort verdichtet. — Meistens wird die Destillation jetzt in gusseisernen Röhren oder Retorten (ähnlich denen bei der Leuchtgasgewinnung) vollzogen, die Quecksilberdämpfe gelangen in ein System von mit Wasser gekühlten Röhren. (Ungarn, Mexico, Nevada).

Bei der Pfannenamalgamation (Washoeprocess) unterstützen Eisen und eingeführter Dampf die Zerlegung durch das Quecksilber. Ist das Erz sehr unrein (Bleiglanz, Blende, Schwefelkies), so wird durch Kupferchlorid, welches man aus zugesetztem Kupfervitriol und Kochsalz bildet ($2NaCl + SO_2.O_2Cu = CuCl_2 + SO_2(ONa)_2$) und welches durch das vorhandene Eisen zu Chlorür reducirt wird, das Silbersulfid (wie bei dem europäischen und amerikanischen Verfahren s. d.) in Chlorid übergeführt, und dann von dem Eisen beziehungsw. von dem durch dieses ausgeschiedenen Kupfer reducirt. Das Eisen reducirt auch das gebildete Quecksilberchlorür und erniedrigt dadurch den Quecksilberverlust:

Das Erz wird gemahlen und unter Zuleitung von Wasserdampf, erforderlichenfalls unter Zusatz von Chemikalien, in mit Rührwerk versehenen Pfannen bewegt (Mexico, Chile). Mitunter geht der

Amalgamation auch ein Röstprocess voran (Idaho, Vereinigte Staaten). — Die Verarbeitung des Amalgams gleicht der bei der Mühlenamalgamation.

Bei der europäischen Fässeramalgamation wird ein grosser Theil der im Erz enthaltenen Schwefelverbindungen (z. B. Kupfer-, Eisensulfid) in Sulfate verwandelt. Diese bilden dann mit dem zugesetzten Kochsalz Chloride. Die noch unzersetzten Schwefelverbindungen sowie neuentstandene Oxyde werden durch Salzsäure und freies Chlor unter Bildung von Schwefelchlorid, welches sich verflüchtigt, in Chlorverbindungen übergeführt. Die Salzsäure entsteht durch Einwirkung der beim Rösten gebildeten und freiwerdenden Schwefelsäure auf Kochsalz. Das gleichzeitig entstehende Schwefligsäureanhydrid entbindet aus einem Theile der Salzsäure Chlor. Die flüchtigen Chloride (von Antimon, Arsen, Wismuth, Zink) entweichen. Lösliche Salze (z. B. Kupfersalze), deren Metalle bei der Zersetzung mit zerlegt und dann mit amalgamirt werden würden, extrahirt man vorher mit Wasser:

Die Erze werden fein zerkleinert (gesiebt), darauf im Flammofen (häufig mechanisch) mit rotirendem cylindrischen Heerd (Colorado), auch wohl in Schachtöfen, in denen man das Gemisch herabfallen lässt (Vereinigte Staaten), geröstet. Der Process wird dadurch controlirt, dass man in Proben zunächst den Gesammtsilbergehalt, darauf die von Natriumhyposulfit in Lösung gebrachte Menge bestimmt. Das Röstgut wird gemahlen, darauf zur Reduction des Silbers (Anquicken) in rotirenden eichenen Fässern mit 10 Proc. Stabeisen und 30 Proc. Wasser so lange (10—12 mal in der Minute) rotiren lassen, bis der Quickbrei eine honigartige Beschaffenheit besitzt (nach etwa 2 Stunden). Zur Verquickung des Silbers lässt man nun ungef. 30 Proc. Quecksilber sich 18—20 Stunden lang mit dem Quickbrei (20—22 mal in der Min.) bewegen. Dann ist alles Silber aufgenommen. Das Amalgam wird darauf wie bei den anderen Verfahren (durch Verwaschen, Pressen, Ausglühen) zerlegt. Die Natriumsulfat enthaltenden Laugen versiedet man auf Glaubersalz.

Kupfersteine und Speisen werden zu möglichster Entfernung von Arsen und Antimon, und um die Reduction und den Eintritt von Kupfer in das Amalgam zu verhüten vor dem Rösten mit Kochsalz für sich todtgeröstet.

Die Reactionen bei der amerikanischen Haufenamalgamation sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Die beiden Hauptansichten finden ihren Ausdruck in den Gleichungen: a) (Sonnenschmidt, Karsten, Boussingault): 1) $SO_2.O_2Cu + 2NaCl = CuCl_2 + SO_2(ONa)_2$. 2) $2CuCl_2 + Ag_2S$

$= 2AgCl + Cu_2Cl_2S$. 3) $Cu_2Cl_2 + Ag_2S = 2AgCl + Cu_2S$. 4) $2AgCl + Hg_x = Hg_{x-1}Ag_2 + HgCl_2$. — b) (Bowring): 1) $SO_2.O_2Cu + 2NaCl = CuCl_2 + SO_2(ONa)_2$. 2) $2CuCl_2 + Hg = Cu_2Cl_2 + HgCl_2$. 3) $Cu_2Cl_2 + O = Cu_2Cl_2O$. 4) $3Cu_2Cl_2O + Ag_2S + H_2O = 2Ag + 3Cu_2Cl_2 + SO_2(OH)_2$. Neuerdings wird bezweifelt, dass Kochsalz und Kupfervitriol (Magistral) zur Bildung von Kupferchlorid oder Kupferoxydchlorid überhaupt erforderlich seien:

Das Erz wird gemahlen; enthält es das Silber nicht an Schwefel, sondern an Antimon oder Arsen gebunden, so bedarf es zur Entfernung der letzteren der Röstung. Der mit Wasser angemachte Erzschlamm wird auf grossen gepflasterten Höfen zu runden Haufen (Torta) von 26—30 Cm. Höhe, 16 M. Durchmesser aufgeschüttet und zur Unterstützung der Reactionen von Menschen oder Maulthieren durchgeknetet, getreten oder geschaufelt; nach ein bis zwei Tagen mit Kochsalz und Kupfervitriol (Magistral) in gleicher Weise von neuem durchgearbeitet, darauf mit 6—7 Th. Quecksilber auf 1 Th. Silber überspritzt und dann ein um den andern Tag täglich 6 Stunden lang wie früher durchgeknetet, bis eine Probe des Amalgams durch ihre Farbe und sonstige Beschaffenheit die Vollendung (nach im ganzen 18—20 Tagen) anzeigt. — Die „Torta" wird in Bottichen verwaschen, das dabei gewonnene Amalgam wie bei den anderen Verfahren concentrirt und im Glockenofen ausgeglüht. Die Ausbeute beträgt 50—60 Proc., der Quecksilberverlust 3—5 Proc.

b) Auflösung und Fällung. α) Beim Augustinschen Process ist die Gegenwart von fremden Bestandtheilen, namentlich von Antimon, Arsen, Blei, Kupfer, Zink, weil sie die Verflüchtigung des Silbers beim chlorirenden Rösten unterstützen, zum Theil mit in Lösung gehen (Antimon, Arsen, Blei) und nachher mit, beziehungsw. vor dem Silber wieder ausfallen, schädlich. Um Arsen und Antimon zu beseitigen, werden daher die Erze oder Rohproducte erforderlichenfalls vor dem Rösten mit Kochsalz für sich geröstet. — Man verwendet die Kochsalzlösung besser kalt (12—19° C.) als warm (62—70° C.), weil das Silber ebenso vollständig, die fremden Bestandtheile aber weniger gelöst werden. Die Erschöpfung des Laugematerials wird daran erkannt, dass ein blankes Kupferblech in der letzten Lauge nicht mehr bläulich beschlägt:

Die chlorirende Röstung wird in zweietagigen Flammöfen, wie bei dem europäischen Amalgamationsprocess, das Auslaugen systematisch in Gefässen mit eingelegten Siebböden, die mit Leinwand zur Filtration der Lauge überspannt sind, vorgenommen. Die Fällung des Cementsilbers geschieht durch Kupfergranalien in den Laugengefässen ähnlichen Bottichen. Das Silber wird verwaschen

und eingeschmolzen. — Aus den entsilberten Laugen fällt man das Cementkupfer durch Eisen und verwendet es zur Fällung des Silbers bei der nächsten Operation.

Die Verarbeitung der Kiesabbrände s. S. 253.

Beim Ziervogel'schen Verfahren entsteht durch die Röstung zunächst Eisensulfat, welches bei höherer Temperatur in Oxyd und Schwefelsäure zerlegt wird. Die Schwefelsäure wirkt sulfatbildend auf das Kupfersulfid. Bei gesteigerter Temperatur wird auch dieses zerlegt, und reagirt dann durch seine Schwefelsäure in gleicher Weise auf das Silbersulfid. Daher ist ein erheblicher Gehalt an Kupfersulfid Voraussetzung für die Verwendbarkeit des Verfahrens; ein solcher an Eisensulfid genügt nicht, weil das daraus entstehende Sulfat zu früh für die Silbersulfatbildung zersetzt werden würde. Doch ist auch er, um Kupfersulfat zu erzeugen, erforderlich. — Der Umstand, dass möglichst genau gerade soweit geröstet werden muss, dass alles Eisen- und alles Kupfersulfat zersetzt, alles Silbersulfat noch unzersetzt ist, bedingt die Schwierigkeit der Ausführung. Man beaufsichtigt dieselbe durch Laugeproben. Ist eine solche nur noch schwach blau (von Kupfersulfat) gefärbt und giebt sie mit Kochsalzlösung einen starken Niederschlag ($AgCl$), so ist der Process vollendet. — Es gelingt 92 Proc. Silber auslaugbar zu machen:

Der granulirte Kupferstein wird gemahlen, darauf in mehrheerdigen Flammofen, neuerdings mit Gasfeuerung, geröstet. In der I. Vorröstungsperiode ($1\frac{1}{2}$ Stunde) bei weniger als 300° C. werden namentlich Eisen- und Zinkvitriol gebildet; in der II. Oxydationsperiode (1 Stunde) bei 300—400° C. wird das Eisen- und Zinksulfat vollständig zerlegt und hauptsächlich Kupfer-, noch wenig Silbersulfat gebildet; in der III. Gaar- oder Todtröstungsperiode (3 Stunden) wird bei 750—770° C. alles Silber in Sulfat verwandelt, alle Kupfer- und Eisenverbindungen gehen in Oxyde über. — Zum Auslaugen verwendet man die mit 0,095 Proc. Schwefelsäure versetzte kupferhaltige Lauge von der Silberfällung. Die Säure erleichtert die Lösung des Silbersulfates und verhindert die Bildung basischer Salze. Das Silber wird, wie beim Augustin'schen Verfahren, gefällt, gewaschen, hydraulisch zu Kuchen gepresst, diese werden getrocknet und in hessischen Tiegeln geschmolzen. Den Laugenrückstand (namentlich Kupferoxyd) reducirt und raffinirt man im Flammofen. — Die Lauge wird ein Jahr lang zum Auslaugen benützt, dann fällt man das Kupfer aus ihr durch Eisen. — 1872 wurden im Mansfel'dschen aus 238500000 T. Schiefer (mit $2\frac{1}{2}$ Proc. Kupfer, welches 0,53 Proc. Silber enthielt) 5500 T. Gaarkupfer und 23 T. Silber gewonnen.

c) Schwefelsäurelaugerei. α) Beim Kochen des

Kupfersteins mit Schwefelsäure von 49—50° B. bleiben im Rückstande: Silber (1,94 Proc.), Gold, Kupfer (5—11 Proc.), Bleisulfat (41 Proc. Blei), Antimonsäurehydrat; gehen in Lösung: die Sulfate von Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen; um so mehr vom Kupfersulfat, aber auch um so mehr vom Silber, je concentrirter die Säure ist. Man gewinnt das in der Lauge noch enthaltene Silber dadurch, dass man dieselbe über Kupfergranalien filtrirt.

Der todtgeröstete und feingemahlene Stein wird mit Kammersäure eine halbe Stunde lang gekocht (durch Einleiten von Wasserdampf), die Lauge (32° B.) abgelassen, geklärt und der Kupfervitriol langsam (9 Tage lang) krystallisiren gelassen. Zur Reinigung und um den von den Krystallen noch eingeschlossenen Schlamm zu gewinnen, krystallisirt man dieselben noch einmal um. Der Silberschlamm wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, dann durch ein Zwillichfilter filtrirt, getrocknet und mit Bleierz verschmolzen. Der Verlust an Gold beträgt 3,10 Proc., der an Silber 0,70 Proc., der an Kupfer 0,90 Proc.

β) Bei der Behandlung des Schwarzkupfers mit Schwefelsäure bilden Silber (Hauptmenge), Gold, Blei- und Antimonsulfat, Arsen und Antimon, etwaigenfalls noch etwas Kupfer den Schlamm. Kupfer (Hauptmenge), Eisen und Nickel gehen als Sulfate in Lösung.

Das verblasene und granulirte Schwarzkupfer wird in mit Blei ausgelegten und mit doppelten Böden versehenen Gefässen in der Weise extrahirt, dass Luft und Säure abwechselnd das Metall berühren. Die Lösung fliesst durch ein System langer Rinnen, in denen sich der Schlamm absetzt. Sie wird wie die beim Extrahiren des Kupfersteins erhaltene weiter verarbeitet. Den Schlamm: $2^1/_2$—3 Proc. Silber, 0,005—0,01 Proc. Gold, 7,15 Proc. Kupfer, 34,46 Proc. Blei, 14,33 Proc. Antimon, 3,15 Proc. Arsen, 16,61 Proc. Schwefelsäure (mit den Metallen verbunden) verschmilzt man mit Glätte auf Reichblei und treibt dieses ab (frischen). Ausbeute 357,29 Proc. (vom Kupfer) Vitriol.

Chemische Aufsicht. (Silberproben.) Dieselben werden wie die Verhüttung a) auf trockenem oder b) auf nassem Wege vorgenommen. a) *Auf trockenem Wege* (Kupellation) [für jede Art silberhaltiger Verbindungen verwendbar]: Aus dem Erz oder silberhaltigen Producte wird mittelst Borax und Blei (je weniger Silber, um so mehr Blei) ein alles Silber enthaltender Bleiregulus in einem Näpfchen aus feuerfestem Thon erschmolzen, den Regulus treibt man darauf in einer Capelle (Näpfchen aus einer Masse von $^3/_4$ ausgelaugter Holzasche, $^1/_4$ gebrannten Knochen), die in eine Muffel eingesetzt ist, ab. Die Oxyde des Bleies und aller fremden Metalle saugt die Capellenmasse ein, ein Silberkörnchen bleibt zurück. Es wird gewogen. Man nimmt stets zwei Proben, die annähernd

übereinstimmen müssen. b) *Auf nassem Wege* (Gay-Lussac). [Nur für reine und reiche Producte (Blick- und Brand-Silber) mit annähernd bekanntem, durch die Vorprobe ungefähr ermittelten Gehalte geeignet, aber genauer als die Kupellation (bis auf $^1/_{2000}$).] Die zu untersuchende Probe wird in chemisch reiner concentrirter Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) gelöst und mit Kochsalzlösung titrirt. Durch längeres Schütteln setzt sich das Silberchlorid bequem ab. — Nach Volhard versetzt man die zu untersuchende saure Lösung mit etwas Ferrisulfat und titrirt sie darauf mit Ammonrhodanid. Erst nachdem alles Silber als Silberrhodanid gefällt ist, bildet sich (als Indicator der Vollendung des Processes) das rothe Ferrirhodanid.

12) Gold.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Gold. Dasselbe wird wegen seiner schönen Farbe, seines hohen Glanzes (Politurfähigkeit), seiner Widerstandsfähigkeit gegen fast alle chemischen Einflüsse und seiner Leichtverarbeitbarkeit wie das Silber verwandt zur Herstellung von Münzen, von Schmuck, von Geräth; zum Ueberziehen weniger edler Metalle (vergolden); zum Bemalen von Glas und Porzellan u. A. — Von Goldpräparaten benutzt man Goldpurpur *) zum Rothfärben von Glasflüssen, Goldsalz $AuCl_3$, NaCl, H_2O oder 2 $AuCl_3$, KCl, 5 H_2O in der Photographie.

Gold ist nächst dem Platin das geschmeidigste Metall. Eine $^1/_{12000000}$ Mm. dicke Vergoldung erscheint unter dem Mikroskop noch nicht zerrissen. — Da es so weich und biegsam ist, dass es für sich allein verarbeitet rasch abgenutzt werden würde, legirt man es mit Silber, Kupfer, oder mit beiden gleichzeitig. Das Gold wird dadurch nicht nur härter, sondern auch klingender (s. Legirungen). Alle anderen Metalle beeinträchtigen namentlich die Dehnbarkeit des Goldes. Im Betreff der schädlichen Beeinflussung folgen aufeinander: Silber (am wenigsten schädlich), Kupfer, Platin, Zinn, Nickel, Zink, Arsen (am schädlichsten).

Nebenproducte. Häufig Silber, Kupfervitriol (Schwefligsäureanhydrid). **Statistik.** Die Goldproduction betrug 1873 834 Mill. M. Davon lieferte Australien mehr als ein Drittel, Californien ein Sechstel, Mexico ein Zehntel, ebensoviel Russland. Asien, Britisch Columbien, Neuseeland und das übrige Europa etwa je ein Dreissigstel. Preussen ge-

*) Aus Gold, Zinn und Sauerstoff bestehend; genauere Zusammensetzung nicht bekannt.

wann 305,9 Kg. (829774 M.) grösstentheils aus goldhaltigem Silber. — In England wurden 1869 zum Bemalen von Glas und Porzellan für 1 Mill. M. Gold verbraucht. Werthverhältniss des Goldes zum Silber s. S. 229.

Rohstoff. 1) Gediegenes Gold (vorwiegend) mit 65—95 Proc. Gold, mit Silber und kleinen Mengen von Eisen, Kupfer, Quecksilber, Platin, Palladium, Iridium legirt. Dasselbe findet sich entweder auf der ursprünglichen Lagerstätte (Berggold) mehr in Gängen (mit Quarz, Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen), als auf Lagern: oder secundär (Seifen-, Waschgold) mit Quarz, Thon, Glimmer, Titan-, Magnet-, Chromeisenstein, Granat, Spinell, Platin u. A. in Gestalt von Staub, Körnern und Blättchen. Hauptfundorte von gediegenem Gold sind: Australien (Victoria, Neuseeland), Californien, Mexico, Südamerika (Brasilien, Peru, Chile), Westafrika, Capland, Ural, in geringerem Umfange Siebenbürgen und Ungarn. 2) Vererzt (in weit geringerem Umfange) kommt das Gold meistens mit Tellur als Schrifterz: $AuAgTe_2$ (selten) und Blättertellur (selten), ferner mit Antimon, Arsen, Schwefel, in kiesigen Erzen (Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Antimonglanz u. A.) vor. Die Erze des Rammelsbergs enthalten $\frac{1}{7300000}$: die von Freiberg 0,00003 bis 0,0015 Proc. Gold.

Rheinsand ist noch waschfähig bei einem Gehalte von 0,0000012 Proc. Gold. In einem Cbm. Rheinsand sind durchschnittlich 0,02 bis 1,5 Gr. Gold enthalten. — 50 T. Golderz in Salzburg und Tyrol enthalten für 948 M. Gold, am Monte Rosa für 1600—68008 M., am Ural für 60000 M., in Californien für 600000—780000 M. (Cotta).

Fabrikation. Uebersicht. Da das meiste Gold silberhaltig (wie das meiste Silber goldhaltig) ist, und beide Metalle einander bei allen Trennungsverfahren von anderen Stoffen begleiten, so zerfällt die Goldgewinnung in der Regel in I. die Gewinnung einer Gold-Silberlegirung, II. die Scheidung des Silbers vom Gold.

I. *Gewinnung von (meistens) silberhaltigem Gold.* Die Gewinnung aus A) gediegenem Gold (am ausgedehntesten), namentlich aus Goldsand, besteht entweder a) (für reichen Rohstoff) in einem rein mechanischen Schlämmen (Verwaschen), oder b) (für ärmeren) im Ausziehen des Goldes durch Quecksilber (wie beim Silber, s. S. 231 Amalgamation), oder c) in einer Verknüpfung beider Verfahren, oder d) (selten und nur für sehr armen Rohstoff ausgeführt) in der Lösung des Goldes

durch salzsäurefreies Chlor (Plattner), nachdem vorher Schwefel, Arsen u. s. w. fortgeröstet sind und darauf folgender Fällung des Goldes aus der Lösung durch Eisenvitriol oder Schwefelwasserstoff. — Das Metall wird jedesmal nach seiner Abscheidung von den es begleitenden Verunreinigungen durch einen Schmelzprocess mit Borax und Salpeter befreit. [Der Vorschlag, das Gold aus Goldsand durch Verschmelzen mit Roheisen in diesem aufzunehmen und das Eisen dann durch verdünnte Schwefelsäure in Lösung zu bringen, hat noch keine Aufnahme gefunden.]

Der Waschprocess ist einfach und billig, aber mit Verlusten bis zu mehr als der Hälfte verknüpft. Diese sind um so grösser, je reicher der Rohstoff, je weniger gleichgross und je weniger rund die Körner sind. — Bei der Amalgamation wird verhaltnissmassig wenig (nur reines) Gold gelöst. Unreines, legirtes (Freigold) sinkt im Quecksilber, an dem es haftet, unter, während die fremden es begleitenden Stoffe (Quarz u. s. w.) auf der Oberfläche bleiben. Ein Zusatz von Natriumamalgam erhöht die Wirksamkeit des Quecksilbers, indem das Natrium Oxydation und Sulfurirung des Quecksilbers und dadurch Bildung von sog. „zerschlagenen" Quecksilber verhindert, nach Würtz auch die Affinität des Quecksilbers zum Golde steigert. Das Verfahren setzt voraus, dass das Gold frei von anderen leicht amalgamirbaren Metallen (Blei, Wismuth, Antimon) sei, liefert dann aber eine achtmal so grosse Ausbeute als der Waschprocess. Der Quecksilberverlust beträgt 0,1 Proc.

B) Die Gewinnung aus vererztem Golde (namentlich aus den Kiesen) geschieht selten durch Amalgamation [nach in der Regel vorangegangener Röstung], meistens durch 1) Rösten der Erze (zur Beseitigung der verflüchtigbaren Bestandtheile) und 2) Verbleiung des Röstgutes (wie beim Silber). Erforderlichenfalls wird auch das Gold vorher in einen vorwiegend aus Schwefeleisen bestehenden Stein concentrirt (s. S. 234). Die Verbleiung vollzieht man durch Eintränken oder Verschmelzen mit bleiischen Erzen oder Hüttenproducten, die Entgoldung des goldhaltigen Bleies wie die Entsilberung des silberhaltigen (s. S. 230), nämlich für reiches Blei durch Abtreiben, für armes durch vorangehende Ansammlung in Zink, welches zunächst das Gold, erst dann das Silber aufnimmt. — Goldhaltiges Kupfer wird jetzt in der Regel wie silberhaltiges Kupfer durch Behandlung mit verdünnter, heisser Schwefelsäure (Schwefelsäurelaugerei) zu gute gemacht.

II. Die *Scheidung des Silbers vom Golde* geschieht A) fast ausschliesslich auf nassem, selten B) auf trockenem Wege. Nur auf ersterem erreicht man eine vollständige Trennung.

A) *Auf nassem Wege.* Nachdem alle unedelen Metalle entfernt sind und das Gold erforderlichenfalls in nicht zu wenig Silber vertheilt ist (es würde sonst geringe Mengen Silber umkrusten und dem Lösungsmittel unzugänglich machen), wird die Legirung entweder mit Salpetersäure (Quartation), oder mit Schwefelsäure wiederholt behandelt (Affination). In beiden Fällen geht das Silber in Lösung, im letzeren unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid: $Au_n Ag_2 + 2 SO_2(OH)_2 = Au_n + SO_2(OAg)_2 + SO_2 + 2 H_2O$. Das Gold bleibt zurück. [Die *Quartation* setzt ein bestimmtes Mengenverhältniss von Gold und Silber, in der Regel auf ein Theil Gold drei, mindestens ein und drei Viertel Theile Silber voraus, daher der Name „durch die Quart", und ist theurer als die Affination. Sie wird daher nur noch selten (England, Philadelphia) benutzt. Die *Affination* ist einfacher, billiger und mit jeder reinen Goldsilberlegirung ausführbar. Sie wird daher allgemein angewandt.] Das zurückbleibende Gold enthält bis zu 4 Proc. Silber, mehr oder weniger Platin und Spuren von Blei, Wismuth, Tellur, Arsen, Antimon, Palladium u. A. Zur Entfernung des Silbers, welches die Schwefelsäure nicht mehr beseitigen kann, schmilzt man es mit Mononatriumsulfat, zur Beseitigung des Platins mit Salpeter (dabei wird auch etwas Gold gelöst) um. Die unedlen Metalle (auch das Silber lässt sich so trennen) entfernt man dadurch, dass man kurze Zeit lang trockenes Chlorgas in das geschmolzene und mit Borax bedeckte Gold leitet. Blei, Arsen, Antimon, Wismuth u. s. w. werden als Chloride verflüchtigt, etwa vorhandenes Silber wird verschlackt. Palladium entfernt man durch Salpetersäure. Aus der bei der Quartation bleibenden Silbernitratlösung wird die Salpetersäure abdestillirt und zum Lösen neuer Mengen verwandt, das Silber wird durch Kochsalz als Chlorid gefällt, dies durch Zink reducirt, das Silber eingeschmolzen und zur Herstellung neuer für die Quartation bestimmten Silber-Goldlegirungen verwandt. Aus der beim Affiniren abfallenden Silbersulfatlösung fällt man in der Regel das Silber durch Kupfer, aus der dabei entstandenen (sehr sauren) Kupfervitriollauge wird durch Eindampfen und Krystallisation möglichst viel Vitriol gewonnen, die Endlauge dann soweit concentrirt, dass man sie wieder zum Affiniren neuer Mengen von Metall benutzen kann. Das Schwefligsäureanhydrid kann zur

Schwefelsäurefabrikation verwandt werden. Auch Eisenvitriol (Gutzkow) und Eisen (Röszler) sind (vereinzelt) an Stelle des theuren Kupfers zur Fällung des Silbers benutzt worden.

B) Die Scheidung auf trockenem Wege geschah entweder a) mittelst des Verfahrens „durch Guss und Fluss". b) durch Cementation. a) Durch Guss und Fluss. Gold und Silber verhalten sich in ihren Affinitäten zu Schwefel einerseits, zu Antimon andererseits gerade entgegengesetzt. Gold besitzt grosse Affinität zum Antimon, geringe zum Schwefel, umgekehrt hat Silber geringe zum Antimon, grosse zum Schwefel. Schmilzt man daher eine Gold-Silberlegirung mit Antimonsulfür zusammen, so bildet sich ein Regulus von Antimongold, darüber ein sog. Plagma von Silbersulfid, überschüssigem Antimonsulfür und etwas Antimongold. Weil die Trennung keine vollständige ist, muss der Process mehrmals wiederholt werden. Das Antimon wird durch ein oxydirendes Schmelzen, bei dem es sich als Oxyd verflüchtigt, leicht vom Gold getrennt. b) Cementation. Durch ein chlorirendes Schmelzen (mit einem Theil Kochsalz, einem Theil Eisenvitriol und vier Theilen Ziegelmehl) wurde das Silber chlorirt, das Chlorsilber geschmolzen, von dem Cementirpulver eingesogen und so grösstentheils vom Golde getrennt.

Früher concentrirte man das Gold auch für die Quartation in einer daran sehr armen Silberlegirung durch den sog. Pfannenschmied'schen Process: Die Legirung wurde mit Schwefel zusammengeschmolzen, damit sich das Silber mit diesem vereinige und so vom Golde trenne. Um nun wieder etwas Silber, in dem sich das Gold ansammeln könne, zu reduciren, fügte man eine dem entsprechende Menge Bleiglätte hinzu ($3Ag_2S + 2PbO = 2PbS + SO_2 + 6Ag$). Auch dieser Process musste fractionirt ausgeführt werden.

Ausführung. Bei der I. *Gewinnung von silberhaltigem Golde* geschieht das Verwaschen des Goldsandes in Kürbisschalen, Trögen, Graben, in mit Sieben versehenen und zum Schaukeln eingerichteten Kasten (Wiegen), in Aufbereitungsmaschinen u. A. Die Ausführung der Amalgamation bezhgw. der ihr vorangehenden Röstung gleicht der beim Silber beschriebenen, ist nur einfacher. Das in Kollermühlen, Poch-, Walzwerken u. s. w. zerkleinerte, erforderlichenfalls geröstete Erz wird mit Quecksilber in Fässern (Fässeramalgamation: Brasilien, Spanien, Sibirien) bewegt oder rascher und besser in Goldmühlen (Tyrol, Ungarn, Californien, Australien) damit zusammengerieben, das Amalgam (wie beim Silber) filtrirt, abgepresst und ausgeglüht. — Das Verschmelzen der stets gleichzeitig silberhaltigen Erze ist bei der Silbergewinnung beschrieben.

II. Zur *Goldscheidung* wird bei der Affination die Legirung granulirt und mit zwei bis zweieinhalb Theilen (theoretisch 0,9 Theilen) concentrirter Schwefelsäure in Kesseln aus Gusseisen oder Porzellan (dauerhafter und reinlicher), früher aus Platin, gekocht. Das Schmelzen des Goldes mit Borax, Salpeter u. s. w., (sowie des gefällten, gepressten und getrockneten Silbers) geschieht in der Regel in Graphit- oder Thontiegeln.

Chemische Aufsicht. Goldproben werden durch Nachahmung der Gewinnungsmethoden im Kleinen (Verwaschen, Verbleien, Scheiden, Chloriren) und durch Bestimmung des specifischen Gewichts ausgeführt.

13) Platin und die Platinmetalle.

(Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium).*)

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Platin (Platina ist im Spanischen das Diminutivum von Plata: Silber). Gehämmertes oder geschmolzenes Platin lässt sich bequem verarbeiten, zu dünnem Blech und feinstem Draht dehnen. Platin ist das dehnbarste Metall; man kann Draht von 0,0009 Mm. Durchmesser darstellen. Es ist ferner in der Weissgluth schweissbar (Wollaston), bei der höchsten erzielbaren Temperatur (2000° C.) giessbar (Deville und Debray), andererseits bei gewöhnlichen Wärmeverhältnissen strengflüssig und widersteht fast allen Agentien (ausser Chlor, Schwefel, Phosphor, schmelzenden Metallen, Kaliumhydroxyd, Salpeter). Das Platin vereinigt daher fast in sich die guten Eigenschaften des edelsten Metalles und des Porzellans, bezhgw. Glases. Es wird daher namentlich zu chemischen Apparaten (Drähten, Blechen, Tiegeln, Schalen, Retorten, Kesseln), auf, oder in denen stark angreifende Stoffe (z. B. Schwefelsäure) bei hoher Temperatur behandelt werden müssen, verwandt und ist dadurch für die Entwickelung der Chemie von grosser Bedeutung geworden. [Ein Kessel zur täglichen Concentration von 5 T. Schwefelsäure enthält für ungefähr 22000 M. Platin und kostet 32000 M.] Ein Gehalt von Iridium oder Rhodium (2—15 Proc.), der dem Platin häufig von seiner Verarbeitung noch anhaftet, erhöht die Widerstandsfähigkeit desselben. 20 Proc. Iridium oder 30 Proc. Rhodium machen es unangreifbar durch Königswasser, s. Legirungen. Das Rauh- und Brüchigwerden von Platingefässen rührt von der bei der Hellrothgluth leicht stattfindenden Bildung von Kohlenstoffplatin (aus der Feuerung) her. Dieselbe wird durch sorgfältiges Blankhalten der Gefässe erschwert. Die Verwendung des Platins zu Münzen (in Russland 1827—1845) hat wegen der Schwie-

*) Ausführlich von Dr. Julius Philipp in Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie.

Anreicherung und zur Gewinnung vom etwa beigemengten Golde wie Goldsand verwaschen und häufig amalgamirt. Platin wird vom Quecksilber nicht aufgenommen. Aus dem Rückstande entfernt man mitunter noch Magneteisenstein durch Magnete. Das Rohplatin enthält bis zu 75 Proc. Platin, ausserdem (nach einer Analyse von Deville) etwa 4 Proc. Iridium, 0,3 Proc. Rhodium, 1,4 Proc. Palladium, 0,4 Proc. Gold, 4,1 Proc. Kupfer, 11,7 Proc. Eisen, 0,5 Proc. Osmirid, 1,4 Proc. Sand. Es geht, (etwa 600 M. für das Kg.), in den Handel. II. *Die Gewinnung des reinen Platins aus dem Rohplatin* (London, Paris, Hanau) geschieht noch fast allgemein nach dem ursprünglich von Wollaston angegebenen Verfahren. [Derselbe lehrte nach fünfundzwanzigjährigem mühevollen Experimentiren die die Verwendung erst ermöglichende Schweissbarkeit des Metalls.] Aus der Königswasserlösung wird das Platin als Platinsalmiak gefällt, der daraus durch Glühen gewonnene Platinschwamm zerrieben, mit Wasser zu einem Brei angemengt und dieser in Messingcylindern mit einem Stahlstempel zusammengepresst. Den so erhaltenen Kuchen erhitzt man erst schwach, dann möglichst hoch und schmiedet ihn glühend aus. An Stelle des Ausschmiedens wird (z. B. Heräus in Hanau) der gepresste Schwamm neuerdings (nach Deville und Debray) mitunter mit Knallgas (Leuchtgas und Sauerstoff) geschmolzen. Man verwendet dabei einen Ueberschuss von Sauerstoff, um den Eintritt von Kohlenstoff in das Platin, weil dasselbe dadurch brüchig wird (s. o.), zu verhindern und wählt Kalktiegel, weil Kalk die Verunreinigungen des Platins, namentlich Eisen und Sand verschlackt und ein sehr schlechter Wärmeleiter ist. — Im Knallgasgebläse lassen sich auch Platin und Platin (ohne Anwendung von Gold) verlöthen.

Die von Deville und Debray angegebenen Verfahren, in weniger umständlicher Weise das Platinerz auf trockenem Wege zu verarbeiten, haben keinen dauernden Eingang gefunden, weil sie kein hinreichend reines Product lieferten.

Die eine Methode besteht darin, durch wiederholtes Schmelzen des Erzes mit Knallgas im Kalktiegel, häufig noch mit Kalkzuschlägen, die Verunreinigungen bis auf Iridium und Rhodium zu beseitigen (ein zur Reinigung alten Platins besonders brauchbares Verfahren). — Die andere beruht darauf, dass sich Blei mit Platin, aber nicht mit Osmium-Iridium legirt. Man verwendet Bleiglanz,

aus dem das vorhandene Eisen Blei abscheidet und nimmt den Process auf der Sohle eines Flammofens vor. Das Osmirid setzt sich am Grunde ab. Das Blei wird nachher durch Abtreiben vom Platin getrennt und dieses im Kalktiegel mit Knallgasgebläse raffinirt.

Die **Ausführung** des allgemein angewandten Verfahrens, so wie es in der Fabrik von Heraus in Hanau geübt wird, beschreibt Jul. Philipp*) in folgender Weise: Das rohe Erz wird mit einem Gemisch von 1 Theil Königswasser und 2 Theilen Wasser in Glasretorten unter 0,31 M. Wasserdruck gelöst (durch den erhöhten Druck wird nach Dullo die Lösung des Platins in Königswasser beschleunigt). Die Lösung wird eingedampft und die trockne Masse auf 125° C. erhitzt, bei welcher Temperatur das Palladium- und Iridiumsalz zu Chlorür reducirt werden (aus der ursprünglichen Lösung des Platinerzes in Königswasser erhält man durch Salmiak stets einen rothen iridium- und eisenhaltenden Niederschlag). Aus der nun mit Salzsäure sauer gemachten und geklärten Lösung entsteht durch Salmiak ein Niederschlag von reinem Platinsalmiak, während Iridiumsalmiak sich beim Eindampfen der Mutterlaugen abscheidet. Aus der nach der Fällung des Platinsalmiaks verbleibenden Lösung werden die Metalle durch Eisendrehspähne gefällt, der durch Salzsäure vom überschüssigen Eisen befreite Niederschlag wird aufs neue in Königswasser gelöst; aus der Lösung erhält man durch Salmiak eine neue Menge Platin- und Iridiumsalmiak. Aus den Mutterlaugen, sowie aus den Rückständen vom Auflösen des Erzes in Königswasser, werden die das Platin begleitenden Metalle: Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium gewonnen (s. u.). Der aus dem Platinsalmiak durch Glühen erhaltene Platinschwamm wird gepresst, alsdann in Stücke zerbrochen und im Kalktiegel mit überschüssigem Sauerstoff zusammengeschmolzen.

Die Mutterlaugen von der Platindarstellung werden eingedampft, wobei sich Iridiumsalmiak mit wenig Platin ausscheidet. Die concentrirte Lauge wird einige Zeit bei Seite gestellt, vom ausgeschiedenen Iridiumsalmiak getrennt, verdünnt und mit Zink gefällt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure digerirt, gewaschen und geglüht. Königswasser löst aus demselben Palladium und eine kleine Menge Gold auf, während unreines Rhodium zurückbleibt. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und durch Salzsäure das Palladium ausgefällt. Der Rückstand vom Auflösen des Platins, der bei russischem Platin durchschnittlich gegen 8 Proc. beträgt, wird, um ihn mürbe zu machen, geglüht, gemahlen und geschlämmt, um den grössten Theil des Eisens, der Gangart u. s. w. zu entfernen. Der Staub, der jetzt noch 2—3 Proc. vom ursprünglichen Erz beträgt, wird mit gleichen Theilen eines Gemisches aus Borax und Salpeter geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst. Nach Behandlung der zerriebenen Schmelze mit Salzsäure und Wasser bleiben vorzugsweise die Platinmetalle zurück. Dieselben werden mit der

*) In Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie u. s. w.

doppelten Menge Zink im Graphittiegel legirt, die erhaltene Legirung wird zerstossen und gemahlen und durch Salzsäure vom Zink befreit. In Röhren aus hessischem Thon mit gläsernen Vorlagen wird die Masse durch Chlor aufgeschlossen. Man erhält auf diese Weise neben einer kleinen Menge Platin, Iridium- und Osmiumchlorid. Aus dem im Wasserstoffstrome geglühten Rückstande wird durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter das Ruthenium ausgezogen.

Das in der grössten Fabrik von Johnson, Matthey und Comp. in London ausgeführte Verfahren wird in obiger Abhandlung folgendermaassen geschildert: Die festen Rückstände vom Auflösen des Platins, welche Gangart, Osmium-Iridium, das nicht durch chemische Reagentien angegriffen wird, ferner angreifbares Osmium-Iridium und Körner einer Legirung von Platin, Iridium und Rhodium enthalten, werden mit dem dreifachen Gewichte eines Gemenges von gleichen Theilen Aetznatron und Natriumsalpeter in einem schmiedeeisernen Tiegel mit dicken Wänden bei lebhafter Rothgluth geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, aus der Lösung, welche osmiumsaures Natrium enthält, wird das Osmium durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die ungelösten Oxyde werden in Königswasser gelöst und diese Lösung, welche Eisen, Kupfer, Blei, Iridium, Rhodium, Platin und Rhutenium enthält, wird ebenso wie die Mutterlaugen, welche bei der Ausfällung des Platinsalmiaks geblieben waren, abgedampft, um das Königswasser zu verjagen; der Rückstand wird wieder in Wasser und Salzsäure gelöst und bei ungefähr 70° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der von den Schwefelmetallen abgegossenen Flüssigkeit wird durch Eisen noch etwas Iridium gefällt. Die Schwefelmetalle werden in schmiedeeisernen oder Platingefässen mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, um sie von den Verunreinigungen zu befreien, und alsdann in Königswasser gelöst. Mittelst Salmiak werden die verschiedenen Metalle aus der Lösung abgeschieden.

Die Herstellung der für die Normalmaasse erforderlichen Iridiumlegirung wurde folgendermassen (s. oben) ausgeführt: Das beim Auflösen des Platinerzes zurückbleibende Osmium-Iridium wurde mit Zink geschmolzen; es bildete sich unter Entwickelung von Wärme eine Legirung, aus welcher das Zink abdestillirt wurde. Osmium-Iridium blieb als feines Pulver zurück, welches mit salpetersaurem Baryum geglüht wurde. Die geschmolzene Masse hinterliess beim Behandeln mit Wasser einen Rückstand von Iridiumoxyd und osmiumsaurem Baryum. Dieser Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit behufs Abscheidung und Gewinnung der Osmiumsäure destillirt. Aus der zurückbleibenden Lösung wurde das Iridiumoxyd durch Aetzbaryt niedergeschlagen. Letzteres wurde in Königswasser gelöst und durch Salmiak in Form von Iridiumsalmiak gefällt; der durch Glühen desselben erhaltene Iridiumschwamm enthielt noch etwas Platin, Ruthenium und ein wenig Rhodium und wurde zum Zweck seiner Reinigung mit Salpeter geglüht, wodurch die anderen Metalle oxydirt wurden. Die geglühte Masse wurde mit Wasser behandelt, welches ruthenigsaures Kalium auflöste, und hierauf mit Blei geschmolzen, welches die Metalle absonderte. Beim Erkalten krystalli-

253).

I. Schwefelreic
(20 Proc. Sel

VI. reines Silbererz

geröste

flüchtig.

Stücke zu bekommen.

sdergeschmolzen

Stein (silberhaltig)

in der Schwefelsäurefabrikation geröstet

flüchtig

Rückstand
Stein

verschmolzen

Kupferstein

im Flammofen mit Schwerspath
concentrirt

Schwarzkupfer (× *)

mit Schwefelsäure (von 66° B.)
gelaugt

Silberschlamm
(geht zum Ab-
treiben nach ×)

Schwefligsäureanhydr
(geht in die Schwefelsäure-
fabrikation)

ligsäureanhydrid
in die Schwefelsäure-
fabrikation)

Kupfervitriol



(S. 253).

er Röstung

nach Gibb jüngeres Verfahren
(mit Luft und Kohlensäureanhydrid verdünnt, aus Sodarückstand entwickelt) behandelt,
dass etwa 6 Proc. des Kupfers gefällt werden

Niederschlag
Kupfersulfid
(sehr reich an Silbersulfid)

mit Wasser gewaschen und gepresst, darauf calcinirt

Kupfersulfat, -oxyd und -oxychlorid, Silberchlorid

[früher nach dem Verfahren der Schwefelsäurelaugerei (S. 240) entsilbert, jetzt]
mit Wasser gewaschen

Niederschlag.
Kupferoxyd und Silberchlorid

mit heisser Kochsalzlösung behandelt

Rückstand:
Kupferoxyd

verhüttet

Lösung.
Silber-, Kupfer-, Natriumchlorid

mit Kalkmilch behandelt

Niederschlag
Alle Metalle als Oxyde, namentlich Kupfer- und Silberoxyd

Lösung
Calciumchlorid

mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt

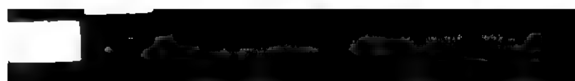
Lösung:
Kupfersulfat

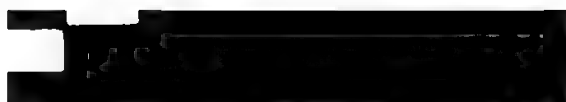
mit Eisen behandelt

es fällt

Niederschlag

Silberchlorid
(mit 9 Proc. Silber, daran
namentlich Calcium- und
Bleisulfat [illegible] Proc. Blei,
verunreinigt;





[redacted]

sirte aus dem Bleiregulus das Iridium rein heraus. Es wurde nun von dem anhaftenden Blei durch Salpetersaure und von dem Platin durch Königswasser befreit. Diese Methode konnte mit grossem Vortheil in der Industrie angewandt werden; die Massen von Osmium-Iridium, welche bisher unbenutzt bleiben, würden alsdann eine Verwendung finden und das darin enthaltene Iridium zum Preise des Platins verwerthet werden konnen. [Es sind auf diese Weise 37 Kg. reines Iridium für die Meter-Commission dargestellt und 8,2 Kg. reines Osmium als Nebenproduct gewonnen worden.]

14) Beispiel für die Gewinnung mehrerer Metalle und Hüttenfabrikate aus einem Erz.

I. *Der Freiberger Huttenprocess.*

Die zur Verhüttung kommenden Erze enthalten häufig alle nutzbaren Metalle ausser Quecksilber und werden auf Gold, Silber, Kupfer (Kupfervitriol), Blei, Zink, Wismuth, Arsen (bezhgsw. Arsenigsäureanhydrid), Schwefligsäureanhydrid (bez. Schwefelsäure) verarbeitet. Man verhüttet in der Regel sechs Erzgattungen, aus denen je nach ihrem Reichthum an Schwefel, Arsen, Zink, vor der gemeinsamen, gleichartigen Behandlung Schwefligsäureanhydrid, Arsenigsäureanhydrid, Arsensulfür und -sulfid und Zink gewonnen werden. (S. Einlage.)

II. *Verarbeitung der Kupfer-, Silber- (und Gold-)haltigen Kiesabbrände in England.*

Die Kiesabbrände (mit 2—3 Proc. Kupfer, 0,0023 bis 0,0037 Proc. Silber, 0,0001 Proc. Gold) werden in den englischen Schwefelsäurefabriken, in denen man neun Zehntel aller Schwefelsäure durch Röstung von Pyriten (mit 49 Proc. Schwefel, 44 Proc. Eisen, 2 Proc. Gangart, wenig Kupfer, Silber [Gold]) aus Spanien, Portugal und Norwegen darstellt, als Nebenproduct (Abfall) gewonnen. Besondere Hüttenwerke beschäftigen sich mit der Abscheidung des in denselben enthaltenen Eisen, Kupfer, Silber (und Gold). — Aus 1 Tonne Pyritabbrände werden etwa 15 Gr. Silber mit höchstens 0,75 M. Unkosten gewonnen. Dem entspricht ein Reingewinn von 1,75 M. für die Tonne verarbeiteter Abbrände. Die erhebliche Menge des bei dem Processe entstehenden Natriumsulfates ökonomisch zu gewinnen, ist noch nicht gelungen. (S. Einlage.)

Anhang.

15) Aluminium [Natrium].

Erzeugnisse und Verwendung. Aluminium. Dasselbe ist im Handel nie rein (88 bis 97 Proc. Aluminium, 2—8 Proc. Eisen, 0,04—3 Proc. Silicium, mitunter Spuren von Natrium und Blei). Es ähnelt in vielen seiner Eigenschaften den Edelmetallen so sehr, dass es dieselben für manche Verwendungen ersetzen könnte. Der zu seiner Darstellung erforderliche Rohstoff (Thon und andere Aluminiumverbindungen) ist in unbegrenzter Menge vorhanden, aber das Darstellungsverfahren schränkt durch seine Kostspieligkeit die Verwendung des Aluminiums gegenwärtig noch sehr ein (das Kg. kostet 60—70 M.).

Die werthvollen Eigenschaften des Metalles sind sein schöner silberartiger Glanz, die Härte, der helltönende Klang, die Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und andre Einflüsse, z. B. Schwefelwasserstoff, Salpetersäure, selbst beim Schmelzen, das geringe specifische Gewicht (2,5), [Aluminium ist dreimal so leicht wie Kupfer, viermal so leicht wie Silber,] die Leichtverarbeitbarkeit, [es ist geschmeidig, lässt sich giessen, ciselliren, mattiren, löthen, mit Kupfer und Zink legiren]. Namentlich die Kupferlegirung zeigt vorzügliche Eigenschaften. Dem gegenüber wird es leicht von verdünnter Salz- und Schwefelsäure, selbst von organischen Säuren, z. B. Aepfel- und Weinsäure bei Gegenwart von Kochsalz und von Alkalilaugen angegriffen. Im vertheilten Zustande, z. B. als Metallüberzug ist es weniger widerstandsfähig als im compacten.

Es wird verwandt (sehr beschränkt): zur Herstellung von Instrumenten, die sehr leicht sein müssen, z. B. von Teleskopen, von Schmuck-, Bijouterie-, Posamentirwaaren, in grösster Menge zur Aluminium-Kupferlegirung, namentlich einer solchen mit 5—10 Proc. Aluminium (Aluminiumbronze, s. d.). — [Die theilweise Verdrängung des Eisens durch Aluminium, z. B. an Maschinen, Eisenbahnwagen, Dampfschiffen u. s. w. würde wegen der Leichtigkeit des Aluminiums und der in Folge dessen geringen Kosten, mit denen z. B. aus ihm gefertigte Gegenstände sich fortbewegen liessen, einen unberechenbaren nationalökonomischen Gewinn herbeiführen.]

Cl. Winkler hat vorgeschlagen, das Aluminium an Stelle des Werksilbers zu verwenden. — Dieselbe Gewichtsmenge, aus der ein silberner Löffel geschmiedet wird, gestattet (der Leichtigkeit des Aluminiums wegen) die Verfertigung von 7 gleichguten aus Aluminium. Für Scheidemünze wäre der Glanz unverkennbar, eine Verwechselung oder Fälschung z. B. durch Vergoldung würde durch

das niedrige specifische Gewicht ausgeschlossen sein. — Eine Benutzung statt der Silber- oder Goldmünzen ist bei der Leichtzerstörbarkeit des Metalles (nicht zu verwechseln mit der Auflösbarkeit des Silbers und Goldes, die immer wiederzugewinnen sind), bei seinem wechselnden Werthe, bei seiner beschränkten Verwendbarkeit für andere Zwecke nicht möglich.

Statistik. Jährliche Production von Aluminium: in Frankreich 1 T. (nach Würtz 1,8 T.), in England 750 Kg.

Rohstoff. Thon oder Kryolith: Al_2Fl_6, $6 NaFl$, oder Bauxit (50 Proc. Thonerde, 25 Proc. Eisenoxyd, Kieselsäure, Wasser u. s. w.).

Fabrikation. Uebersicht. Die Fabrikation besteht (wie bei der Gewinnung im Kleinen) in der Darstellung von I. Aluminiumchlorid durch Reduction von Thonerde durch Kohlenstoff und Chlor und II. Reduction des Aluminiumchlorids durch Natrium mit Zusatz von Flussspath unter einer Kochsalzdecke bei nicht zu hoher Temperatur. — An Stelle des künstlichen Aluminiumchlorids verwendet man auch direct Kryolith.

Ausführung. Das Verfahren in der grössten Aluminiumfabrik (Salindres bei Alais), welche die Gesammtmenge des in Frankreich verbrauchten Metalls aus Bauxit darstellt, beschreibt Würtz*) folgendermassen: Man pulvert den Bauxit und mischt das Pulver mit Soda. Dies Gemisch wird in einem Flammofen erhitzt, es bildet sich Natriumaluminat (Thonerde-Natron). Die aus dem Ofen gezogene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das Thonerde-Natron auflöst. Die klare Lösung des Natronaluminats zersetzt man durch einen Strom Kohlensäuregas. Letzteres wird aus Kalkstein durch Einwirkung von Salzsaure erhalten. Man leitet es in die Losung des Aluminats, welche in Fassern enthalten ist. Zur Beförderung der Reaction der Kohlensaure auf die Lösung des Aluminats wird diese bestandig geruhrt. Es bildet sich ein Niederschlag von Thonerde. Wenn die Einwirkung vollendet ist, filtrirt man Alles durch Leinwand, die Natriumcarbonatlösung wird so vollstandig durch nachheriges Waschen und Ausschlendern von der Thonerde getrennt, welche, mehr pulverig als gelatinös, zuruckbleibt. Diese ist rein und bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver. Um sie in das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium umzuwandeln, mischt man sie mit Kochsalz und Kohle. Aus diesem Gemisch formt man Kugeln, welche man scharf trocknet und sodann in Retorten aus feuerfestem Thon bringt, welche vertikal in einem Ofen aufgestellt sind. Wahrend erhitzt wird, gelangt durch Oeffnungen, die sich im unteren Theil der Retorten befinden, Chlorgas in dieselben. Das entstandene Doppelchlorid von Aluminium und

*) Im Auszuge aus Hofmann's Bericht über die Entwickelung u. s. w.

Natrium destillirt durch ein Rohr, welches am oberen Theil der Retorte angebracht ist und an welches ein Recipient gekittet ist. Diese letzteren sind mit Röhren verbunden, welche die Gase in den Schornstein führen. Man erhitzt die Retorten langsam und mit Vorsicht bis zur Weissgluth. — Zur Zersetzung des Doppelchlorids mischt man es mit 35 Proc. Natrium und 40 Proc. Kryolith, der als Flussmittel dient. Die Zersetzung geht auf der Sohle des Flammofens (four à cuve) bei allmälig sich steigernder Hitze von statten. Das reducirte Metall sammelt sich auf dem Boden. Man giesst es in eiserne Formen zu Zainen. — Das **Natrium** wird in der Fabrik zu Salindres nach der von H. St.-Claire Deville angegebenen Methode dargestellt. Bei diesem Process hat man den Recipienten eine solche Form gegeben, wie sie Donny für die Bereitung des Kaliums empfohlen hat. Der Natriumdampf verdichtet sich in dem sehr engen Raum, der durch die einander sehr genaherten Wände des metallischen Recipienten gebildet wird. Diese verengte Form ist insofern von Vortheil, als dadurch das verdichtete Natrium grösstentheils der Wirkung des Kohlenoxydgases entzogen wird, welches sich zu gleicher Zeit bildet. Von Zeit zu Zeit schiebt ein Arbeiter mittelst eines eisernen Stabes das Metall in ein eisernes Gefäss. Es geht nur eine geringe Menge durch Verbrennung verloren; 9 Kg. Soda liefern 1 Kg. Natrium.

Darstellungskosten für 1 Kg. Aluminium.

Materialien.			Kosten.
Natrium . .	3,44 Kg.	(1 Kg. zu 11,32 Frcs.)	38 Frcs. 90 Cent.
Doppelchlorid	10,04 „	(1 „ „ 2,48 „)	24 „ 90 „
Kryolith . .	3,87 „	(100 „ „ 61 „)	2 „ 36 „
Kohle . .	29,17 „	(100 „ „ 1,40 „)	— „ 41 „
		Lohn	1 „ 80 „
		Unterhaltungskosten . .	— „ 88 „
Darstellungspreis f. d. Kg.		. . . .	69 Frcs. 25 Cent.
			= 55,4 M.

Diese Kosten müssen um 10 Proc. für allgemeine Unkosten erhöht werden, wodurch sich der Preis des Kilogramms Aluminium auf ungefähr 64 M. stellt. Man verkauft es zu 80 M.

16) Magnesium.

Erzeugnisse und Verwendung. Magnesium. Das Metall wird wegen der weissen Farbe und Schönheit des bei seiner Verbrennung ausgestrahlten, höchst intensiven Lichtes in Gestalt von gepresstem Draht (Magnesiumband), seltener von Pulver zu Beleuchtungszwecken (Signallicht, Photographie) verwandt.

Das Magnesiumlicht besitzt gegenüber dem der Sonne einen etwas bläulichen, aber nicht störenden Ton, es liefert etwa 265 mal weniger Wärme als das durch Verbrennung von Leuchtgas erzeugte, ist aber gegenwärtig noch fast 80mal theurer als dieses. Nach

Frankland sind zur Hervorbringung derselben Lichtmenge innerhalb 10 Stunden erforderlich:

75 Gr. Magnesiumdraht . . .	diese kosten etwa:	29,08 M.,
10 Kg. Stearinkerzen		20,08 „
15 Cbm. Steinkohlengas . . .		1,08 „

In Sauerstoff verbrennt das Magnesium mit fast doppelter Helligkeit. Sein Preis würde, wenn man es in gleicher Weise wie das ihm nahe verwandte Zink darzustellen lernte, auf ein Viertel von dem des Gaslichtes sinken. – Auch die Magnesium-Zinklegirung besitzt noch vortreffliche Leuchtkraft. – Die Verbrennung des Magnesiumbandes wird, um dieselbe gleichmässig zu machen, mittelst Uhrwerk regulirt (Magnesiumlampe). Stets verursacht die gebildete Magnesia Unbequemlichkeiten.

Zur Verwendung des mit hoher electromotorischer Kraft ausgestatteten Magnesium in galvanischen Batterien statt Zink ist das Metall ebenfalls noch zu theuer. Man benutzt wohl eine einfache Magnesiumplatinkette, um im Trinkwasser etwa vorhandene Salpetersäure behufs Nachweisung derselben in Salpetrigesäure überzuführen.

Statistik. Jährliche Production: 3750 Kg. Davon liefert die Fabrik der Magnesium-Metal-Company in Manchester drei Fünftel, die American-Magnesium-Company in Boston zwei Fünftel.

Rohstoff. Magnesiumchlorid. Magnesium-Kaliumchlorid. (Carnallit). Magnesium-Natriumchlorid. Magnesium-Natriumfluorid.

Fabrikation (analog der des Aluminiums). Wie im kleinen wird die Reduction von Magnesiumchlorid als solchem oder in Gestalt der obengenannten, Magnesiumchlorid enthaltenden Rohstoffe durch Natrium unter einer Kochsalzdecke bei nicht zu hoher Temperatur ausgeführt. Zur Reinigung destillirt man dann das Metall.

VI. Metallverbindungen (Legirungen und Metallüberziehung).

Allgemeines.

Die werthvollen Eigenschaften mehrerer Metalle lassen sich durch Verbindung derselben in einem einzigen vereinigen. Diese Verbindung kann geschehen A. durch Verschmelzung (Legirung) des einen Metalles mit dem andern (z. B. Kupfer mit Silber: Werk- und Münzsilber); B. durch Ueberziehung, Belegung des einen mit dem andern (z. B. Kupfer mit Silber: versilbertes Kupfer).

Von den Legirungen werden am meisten verwandt die der Edelmetalle unter einander und mit Kupfer, die des Kupfers mit Zink (Messing), mit Zinn (Bronze) [mit Nickel (Neusilber), mit Aluminium (Aluminiumbronze)], die des Bleies mit Zinn, Arsen und Antimon. — Nickel, Antimon und Wismuth verwendet man ausschliesslich zu Legirungen. — Ueberzogen werden immer unedle Metalle, namentlich Kupfer und Eisen, mit edleren; Eisen mit Zinn, Kupfer und Kupferlegirungen mit Zinn, Silber und Gold.

A. Legirungen.

Allgemeines. Die Metalle tragen ihre Eigenschaften in die Legirung hinein, aber sie pflegen im Allgemeinen härtere und gegen chemische Einflüsse widerstandsfähigere Metalle zu erzeugen. Die Legirungen schmelzen meistens niedriger und haben ein anderes specifisches Gewicht, als dem arithmetischen Mittel aus den Schmelztemperaturen und den specifischen Gewichten ihrer Bestandtheile entspricht, auch leiten sie die Elektricität und Wärme schlechter als diese. [Eine Legirung der beiden sehr dehnbaren Metalle Kupfer und Zinn

zerspringt unter dem Hammer wie Glas. Messing wird weniger leicht oxydirt als Kupfer für sich und Zink für sich; das Rosesche Metall schmilzt niedriger als der niedrigst schmelzende seiner Bestandtheile.] — Die Legirungen bestehen wahrscheinlich aus Lösungen von chemischen Verbindungen der in ihnen enthaltenen Metalle in dem überschüssig vorhandenen. [Beim Zusammenschmelzen findet häufig heftige Wärmeentwickelung statt (z. B. bei der Verschmelzung von Kupfer und Zink). Das specifische Gewicht vieler Legirungen entspricht (s. o.) nicht dem eines Gemenges.]

Bei der Darstellung der Legirungen wird zunächst das höher schmelzende Metall eingeschmolzen, dann das andere zugesetzt.

1. **Kupferlegirungen** mit a) Silber, b) Gold, c) Zink, d) Nickel (Zink und Nickel), e) Zinn (Phosphor), f) Aluminium sind allgemein bei niedrigerer Temperatur schmelzbar und dünnflüssiger, ferner von schönerer Farbe, grösserer Härte und Steifheit und geringerer Oxydirbarkeit als das Kupfer.

a) **Silberkupfer.** Durch einen kleinen Kupfer- oder Goldzusatz werden die werthvollen Eigenschaften des Silbers nicht beeinträchtigt, seine minder guten (Weichheit und Mangel an Klang) aber verbessert. Man verwendet daher die grösste Menge von Silber in Gestalt der Kupferlegirung zur Herstellung von Münzen, Geräthen und Schmuckgegenständen. [Durch Abkochen der Silberwaaren in verdünnter Schwefelsäure, nachdem man sie geglüht und dadurch das an der Oberfläche vorhandene Kupfer in Oxyd übergeführt hat, wird letzteres beseitigt und den Gegenständen dadurch die Farbe des reinen Silbers verliehen (Weisssieden)].

In den Reichsmunzen, von denen auf den Kopf der Bevolkerung 10 M. gepragt werden, ist enthalten 1 Kg. Silber in je 20 Funfmarkstücken, in 50 Zweimarkstücken, in 100 Einmarkstücken, in 200 Funfzig-Pfennigstucken, in 500 Zwanzig-Pfennigstucken. 180 M. in Silbermünzen wiegen 1 Kg. Ein Fünfmarkstuck enthält 25 Gr. Silber und wiegt 27,77 Gr. Ein Einmarkstuck enthalt 5 Gr. Silber und wiegt 5,55 Gr. Ein Halbmarkstuck enthalt 2,5 Gr. Silber und wiegt 2,77 Gr. — Aus 1 Kg. Silber wurden fruher 30, werden jetzt $33\frac{1}{3}$ Thlr. (100 M.) gepragt.

b) **Goldkupfer.** Auch das Gold wird durch einen kleinen Kupfer- (oder Silber-) Zusatz in seinen werthvollen

Eigenschaften (Glanz, Farbe, Widerstandsfähigkeit) nicht beeinträchtigt, sondern nur härter und klingender. Daher wird die grösste Menge von Gold (zu Geräth, Schmuckgegenständen und Münzen) in Gestalt der Kupferlegirung (rothe Karätirung) oder der Silberlegirung (weisse Karätirung) oder der Kupfersilberlegirung (gemischte Karätirung) verwandt.

Deutsches Münzgold enthält 90 Proc. Gold. 1 M. enthält 0,3584 Gr. Feingold. — Aus $^1/_2$ Kg. Feingold werden $69^3/_4$ Zwanzigmarkstücke geprägt. 1 Kg. Gold kostet 2809,2 M. — Eine Legirung von $2^1/_2$ Th. Gold, $7^1/_2$ Th. Aluminium und 90 Th. Kupfer ist kaum vom Golde zu unterscheiden und so bequem zu verarbeiten wie dieses. Talmigold s. S. 13.

c) **Zinkkupfer.** Messing: mit durchschnittlich 20 bis 25 Proc. Zink. Zink macht das Kupfer niedriger schmelzend (Schmp. 850 ° C.) und dünnflüssiger (nicht blasig erstarrend), ferner härter, ohne ihm (wie z. B. das Zinn) seine Dehnbarkeit und Widerstandsfähigkeit, überhaupt die zur leichten Verarbeitung bequemen Eigenschaften zu nehmen. Messing ist hämmerbar und streckbar, hat ein schöneres Aussehen (gelb bis röthlichgelb) und ist billiger als Kupfer. Es ist nächst dem Eisen das meist benutzte Metall (zu Guss-, Blech- und Drahtwaaren).

Man unterscheidet Messing mit weniger als 20, in der Regel 15,5 Proc. Zink Rothguss (Tombak, Rothmetall); mit 20—50, in der Regel 28,5 Proc.: Gelbguss (bildet dünn ausgeschlagen das unechte Blattgold, Goldschaum oder Rauschgold); mit 50—80 Proc.: Weissmessing. Ein Gehalt von 40 Proc. Zink macht das in der Hitze sonst nicht bequem zu verarbeitende Messing auch heiss schmiedbar (schmiedbares Messing). Ein kleiner ($^1/_2$—2 Proc.) Bleizusatz macht dasselbe für Drehbank und Feile geeignet (besonders von Uhrmachern verwandt). — Die Bronzefarben im Steindruck und zum Bemalen von Tapeten, Holz, Gyps, Metallgusswaaren u. A. verwandt, werden dadurch erhalten, dass man die Abfälle der Messingschlägerei mit Oel, Fett und dergl. verreibt und erwärmt. Durch Erhitzen in eisernen Pfannen auf verschiedene Temperatur werden die verschiedenen „Anlauffarben" hervorgebracht. — Durch Eintauchen der Messingwaaren in ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure wird das Aussehen verschönert (gelbbrennen); durch Ueberziehen mit Goldfirniss (16 Th. Gummilack, 4 Th. Drachenblut, 1 Th. Curcumawurzeln, 332 Th. Weingeist) und darauf folgendes Erwärmen empfangen sie ein goldartiges Aussehen.

Darstellung des Messings. Früher erschmolz man das Messing aus Galmei, Kohle und Schwarzkupfer, jetzt billiger und reiner aus zolldicken Stücken Kupfer und Zink, gemengt mit altem Mes-

sing in einem Tiegel unter Kohlendecke. (Tafelmessing zu Blech und Draht. Stückmessing zu Gusswaaren).

Dem Messing und Tombak ähnlich zusammengesetzt sind*): Similor, fast goldähnlich. 6—9 Kupfer, 1 Zink. Prinzmetall (Oreide) von schön goldgelber Farbe: 6 Kupfer, 1 Zink. Chrysorin (mosaisches Gold), von hochgelber Farbe, mit wenig Gold, sehr schön zu vergolden. 100 Kupfer, 51 Zink. Pinchbeak, dem Tombak ähnlich: 90 Kupfer, 10 Zink. Aichmetall, gleicht in der Farbe gelbem Messing, im Bruch gehärtetem Stahl: 60 Kupfer, 38,2 Zink. Sterrometall, härter als das vorige, wird zur Uhrenfabrikation und für feinere mechanische Arbeiten verwendet: 60 Kupfer, 40 Zink. Muntzmetall, zu Schiffsbeschlägen, Bolzen und Schiffsnägeln, 50—63 Kupfer, 39—50 Zink. Sinchu, japanisches Messing: 10 Kupfer, 2,7—5 Zink. Bathmetall (weisses Messing): 55 Kupfer, 45 Zink. White brass, ein weisses Messing von bisher unbekannter Zusammensetzung, welches sehr geeignet zu Zapfenlagern ist. Es lässt sich bohren und feilen, verstopft die Feilen nicht, besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt als Messing und kann deshalb direct in die Lager gegossen werden. Platine, eine weisse Legirung zu Knöpfen: 20 Kupfer, 80 Messing. Messingschlagloth, zum Löthen von Kupfer und Messing (s. S. 267).

Neusilber (Argentan) ist Messing (55 Proc. Kupfer, 25 Proc. Zink) mit ungefähr 20 Proc. Nickel. Nickel macht das Messing schön silberweiss und widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse. Neusilber ist härter und zäher als Silber und Messing. Man verwendet es zu Geschirr, Tisch- und Küchengeräth, überhaupt an Stelle des theueren Silbers, ferner zum Löthen feiner Eisen- und Stahlwaaren (s. S. 267).

Man stellt die Legirung am besten durch gemeinsame Reduction der betreffenden Oxyde im Graphittiegel dar. — Ein billigerer Ersatz des Nickels im Argentan ist das Mangan. Die Legirungen desselben lassen sich im kalten wie im heissen Zustande im Walzwerke strecken, Neusilber dagegen nur im heissen. — Alfénide ist galvanisch versilbertes Neusilber.

Dem Neusilber ähnlich sind chinesisches Tutenag, Packfong, Electrum, Semilargent u. A. — Silberhaltig sind Alpaca- und Perusilber. — Die sog. Drittelsilberlegirung (28 Proc. Silber, 59 Proc. Kupfer, 10 Proc. Zink, 8 Proc. Nickel) besitzt fast die Eigenschaften des Werksilbers.

d) **Nickelkupfer** wird namentlich als Münzmetall (in Deutschland 75 Kupfer, 25 Nickel) verwandt.

Die besondere Befähigung des Nickels zu Münzmetall liegt a)

---

*) Nach F. X. Schmidt's Chemie für Metallarbeiter.

in seiner Härte. Die Abnutzung betrug innerhalb 10—12 Jahren für 10 Centimesstücke im Mittel 0,38, für 5 Centimesstücke 0,7 Proc., sie befand sich noch innerhalb der Gewichtstoleranz, die bei der Ausgabe gewahrt war]. Sie liegt b) in dem hohen Werthe des Metalles. Wiewohl derselbe mit der Nachfrage schwankt, kann er wegen der Kostspieligkeit der Gewinnung und der Beschranktheit des Vorkommens des Nickels nicht sehr tief sinken. (Scheidemunze von 10 M. im Nennwerth hat den wirklichen Werth (1874) von 3 M. in Deutschland, 4,36 M. in Belgien, 3,00 M. in sachsischem Kupfergeld, 2,50 M. in französischem.) Sie liegt c) in der Schwierigkeit der Verarbeitung und damit der Nachahmung der Münzen. Sie liegt endlich d) in der nach einiger Zeit erscheinenden charakteristischen und unveränderlichen Farbe (zwischen der des Silbers und des Stahls, schwache Oxydation). — Die Verwendung von Nickelkupferlegirungen zu Lagermetall hat sich wegen der Sprödigkeit, die zu Geschutzmetall bei niedrigem Nickelgehalt wegen des Mangels an Härte und Elasticität, bei höherem wegen des Mangels an Compactheit nicht bewahrt.

Beim Giessen von Kupfer-Nickellegirungen ist es schwer, compacte Güsse zu erhalten, weil dieselben beim Schmelzen verhaltnissmassig grosse Mengen von Gasen absorbiren, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht ist. Die Absorption wachst mit dem Nickelgehalt und der Hohe der Temperatur. — Eisen, Arsen, Antimon und Schwefel (nicht Cobalt) machen das Metall sprode. Mehr als die doppelte Menge Kupfer von der des Nickels beeinträchtigt die Geschmeidigkeit der Legirungen.

e) **Zinnkupfer** (Bronze). Zinn macht das Kupfer in noch höherem Grade leichtflüssig, härter, dichter (politurfähiger), spröder, fester und klingender als das Zink, so dass sich die Legirung nicht mehr dehnen und drehen lässt. Sie ist billiger als Kupfer. Die meisten Kupfer-Zinnlegirungen werden (umgekehrt wie Stahl) durch rasche Abkühlung (Ablöschen in Wasser) so dehnbar, dass sie sich mit dem Hammer bearbeiten und prägen lassen. Durch Erhitzen und langsame Abkühlung werden sie wieder spröde. Wenn sie in grösseren Massen erstarren, scheidet sich leicht eine zinnreiche Legirung aus (Entmischung).

Bei einem Gehalt von 1—2 Proc. Zinn ist die Bronze noch kalt dehnbar (Medaillenbronze), bei 5 Proc. nur noch glühend dehnbar (Zapfenlagerbronze), bei 9 bis 10 Proc. nur noch wenig hämmerbar, dafür sehr hart, fest und elastisch zähe; Eigenschaften, die erforderlich sind, um gewaltigen und stossweis wirkenden Druckentwickelungen gegenüber unempfindlich zu sein (Kanonenmetall). Bei einem Gehalt von 15 und mehr Proc. Zinn ist die Bronze leicht schmelzbar, dünnflüssig, sehr feinkörnig, nicht mehr

hämmerbar, in Kälte und Hitze brüchig, besitzt aber Klang (Glockenmetall); der gewünschte Ton wird erhalten durch bestimmte Verhältnisse der beiden Metalle und die Form. (Silber erhöht den Klang nicht). Dem Glockenmetall ähnliche Zusammensetzung besitzt das Metall zu den Becken, Cymbeln, chinesischen Tam-Tams u. A. 10—25 Proc. Zinn enthält die Bronze der Alten. Bei 30—35 Proc. Zinn ist die Bronze sehr hart und spröde: Spiegelmetall. Die in der neueren Kunst zu Statuen verwandte Bronze steht zwischen Bronze und Messing: 66—84 Proc. Kupfer, 11 bis 32 Proc. Zink, 2—4 Proc. Zinn, mitunter etwas Blei. Sie ist höchst dünnflüssig, hart, aber zähe genug, um sich feilen und ciseliren zu lassen und erhält nach einiger Zeit einen grünen Ueberzug von basischem Kupfercarbonat (Patina, Antikbronze). Die Patina (Oxydation) wird jetzt meistens künstlich erzeugt durch Bestreichen der bronzenen Gegenstände mit Lösungen, wie z. B. Salmiak ($4^1/_3$ Theile) und Kaliumoxalat (1 Theil) in ($94^1/_3$ Theile) Essigsäure, oder von Kupfernitrat und Salmiak in Wasser u. A.

Phosphor erhöht und verbessert die Eigenschaften des Kupfers, namentlich die Elasticität, Festigkeit, Härte, Dünnflüssigkeit, Gleichmässigkeit, Geschmeidigkeit, Farbe (goldähnlich). Eine Legirung von 90 Kupfer, 9 Zinn, 0,5—0,75 Phosphor (Phosphorbronze) ist sehr geeignet zu Glockengut, Kunstbronze, für Zapfenlagermetall in Eisenbahnwagen, für Geschütze, Patronenhülsen, Gewehrschlüsse und Läufe, Hochofenformen u. s. w. Durch Abänderung der relativen Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile kann man der Phosphorbronze verschiedene Eigenschaften ertheilen und sie so mehr für Geschütz-, Maschinen-, Kunst- oder andere Bronzen in jeder Beziehung geeignet machen.

f) **Aluminium-Kupfer** (Kupfer mit 10—5 Proc. Aluminium). Das Aluminium erleichtert und verbessert die Schmelzbarkeit des Kupfers, macht es härter und chemisch widerstandsfähiger, ohne seine Schmiedbarkeit zu beeinträchtigen und verleiht ihm bei gewissen Verhältnissen ein dem Golde gleiches Aussehen. Die Legirung vereinigt so die Vorzüge des Messings und der Bronze, ist aber auch fünfmal so theuer wie letztere. Man verwendet sie zu physikalischen und anderen Instrumenten, zu Bijouterie-

und Luxuswaaren (Crayons), zu Weberschützen, namentlich zu Uhrfedern (5 Proc. Aluminium). Die letzteren sind hart und elastisch wie die von Stahl, aber nicht so spröde, nicht magnetisch und rosten nicht. — Die Legirung ist auch sehr brauchbar zu Flinten- und Kanonenläufen, aber gegenwärtig noch sehr theuer.

2. **Legirungen des Bleies** mit a) Zinn, b) Antimon, c) Arsen. Alle machen das Blei härter.

a) **Zinnblei**. Dasselbe ist härter und fester als Blei, oxydirt sich aber leichter als die Metalle einzeln. Zu stark erhitzt ist es rothbrüchig, zu schwach erhitzt kaltbrüchig, matt aussehend und schlecht streckbar. Die Oberfläche muss beim Giessen metallisch spiegeln. Es wird hauptsächlich zu Zinngeschirr, um das Zinn weniger spröde und billiger zu machen, benutzt. [Mehr als 1/3 Blei ist darin schädlich, da das Blei dann von sauren Flüssigkeiten (Speisen) aufgenommen wird.] Am zähesten, härtesten und glänzendsten ist eine Legirung aus 1 Theil Blei und 3 Theilen Zinn. — Der Bleigehalt wird durch die Anzahl der Pfunde ausgedrückt, in denen 1 Pfund Blei enthalten ist. Dreipfündiges Zinn enthält z. B. 2 Pfund Zinn und 1 Pfund Blei. — Die Legirung von 2 Theilen Zinn und 1 Theil Blei oder gleichen Theilen beider Metalle ist das Schnellloth der Klempner (s. S. 267), eine solche von 2 Theilen Zinn und 1 Theil Blei wird ihrer Leichtflüssigkeit wegen zum Ausgiessen von Glaskugeln benutzt. 4 Theile Blei und 10 Theile Zinn bilden das Orgelpfeifenmetall.

Zum Anlassen des Stahls (s. Metallurgie) dienen Legirungen von 4 Th. Zinn und 7 Th. Blei (Schmp. 220° C.), 4 Th. Zinn und 8 Th. Blei (Schmp. 228° C.), 4 Th. Zinn und 8 1/2 Th. Blei (Schmp. 232° C.), 4 Th. Zinn und 14 Th. Blei (Schmp. 254° C.), 4 Th. Zinn und 19 Th. Blei (Schmp. 265° C.), 4 Th. Zinn und 48 Th. Blei (Schmp. 281° C.), 2 Th. Zinn und 50 Th. Blei (Schmp. 292° C.).

b) **Antimonblei.** Das Antimon macht das Blei härter, in der Farbe heller und widerstandsfähiger. Diese Legirungen werden grösstentheils aus dem Hartblei der Hütten gewonnen.

Schriftgiessermetall (Schriftzeug) ist Blei mit 15 Proc. Antimon. In England wird die Dauerhaftigkeit desselben durch Erhöhung des Gehaltes an Antimon (19 bis

23 Proc.), durch Zusatz von Zinn (9—22 Proc.), mitunter auch von Kupfer vergrössert. Legirungen von Blei, Antimon und Zinn werden auch zur Herstellung von Schiffsnägeln u. A. verwandt.

c) **Arsenblei.** Arsen verleiht dem Blei ausser Leichtflüssigkeit, Härte und Sprödigkeit die Eigenschaft, kugelförmige Tropfen zu bilden. Schrotmetall ist Blei mit $^1/_2$ bis 2 Proc. Arsen.

Bei der Fabrikation von Flintenschrot wird das geschmolzene, mit Arsen versetzte Blei durch ein Blechsieb in einem hohen Thurme oder tiefen (Brunnen-) Schacht herabfallen gelassen. Man füllt das Sieb, damit das Blei nicht zu rasch hindurchgehe und in Folge dessen ovale Körner bilde, mit dem beim Schmelzen des Bleies auf der Oberfläche sich bildenden Gekrätz, welches nun wie ein Filter wirkt, an. Die Körner fallen in der Regel in eine dünne Natriumsulfidlauge, um durch einen dünnen Ueberzug von Bleisulfid vor Oxydation geschützt zu sein. Sie werden nachher durch Herablaufenlassen auf einer geneigten Fläche von den nicht kugeligen Körnern getrennt, durch Siebe sortirt, darauf mit Graphit gescheuert und geglättet. — Man lässt auch wohl das Blei durch siebartige Centrifugen auf einen Leinwandschirm schleudern. Durch den raschen Luftzug wird es gekühlt und zum Erstarren gebracht.

3. **Zinnlegirungen** a) mit Kupfer (s. Kupfer), b) mit Blei (s. Blei), c) mit Antimon.

Antimon-Zinn. Das zu Leuchtern, Löffeln, Kaffee-, Theekannen u. s. w. verwandte, dem Silber ähnlich sehende und sehr harte Britanniametall besteht aus 9 Theilen Zinn, 1 Th. Antimon. Häufig enthält es ausserdem etwas (2—3 Proc.) Zink und wenig (0,09—0,8 Proc. Kupfer).

4. **Wismuth und 5. Cadmium** werden mit Blei, Zinn (und Antimon) in verschiedenen Verhältnissen zur Herstellung leichtflüssiger Metalle legirt, welche namentlich zum Clichiren von Holzschnitten und Stereotypplatten, als Sicherheitsverschluss bei Dampfkesseln, zu Metallbädern (zum Anlassen des Stahls), zu Schreibstiften (auf mit Knochenasche überzogenem Papier), als Zahnkitt und Schnellloth verwandt werden. [Sie sind zum Clichiren besonders geeignet, weil sie sich beim Erstarren ausdehnen und in die feinsten Vertiefungen eindringen.]

Wood's Metall (Schmp. 70° C.), als Metallkitt verwandt, besteht aus 15 Th. Wismuth, 4 Th. Zinn, 8 Th. Blei 3 Th. Cadmium; Legirung zu Clichés (Schmp. 82° C.): 5 Th. Wismuth, 2 Th. Zinn, 3 Th. Blei; Rose's Metall (zu demselben Zweck, Schmp. 94° C.): 2 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei; Schnell-

loth (s. S. 267), für Zinngiesser und Flaschner: 1 Th. Wismuth, 1 Th. Blei, 2 Th. Zinn; Legirung für Formen zum Kattundruck: 1 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei; zum Abgiessen von Münzen 6 Th. Wismuth, 3 Th. Zinn, 13 Th. Blei.

6. **Platinlegirungen.** Von diesen ist die aus 90 Theilen Platin und 10 Theilen Iridium bestehende wegen ihrer Unveränderlichkeit, Härte, Elasticität (wie Stahl) und Schwerschmelzbarkeit zur Herstellung der Normalmaasse verwandt worden. — Sie wird auch, weil sie Säuren noch besser als reines Platin widersteht und härter als dieses ist, an Stelle desselben zu chemischen Geräthen benutzt. Legirungen von Platin-Silber-Kupfer verwendet man als Zahnkitt (unter dem Namen Palladium), zur Herstellung von durch Tinte unangreifbaren und nicht rostenden Stahlfedern, zu Schmucksachen u. A.

Osmium-Iridium wird wegen seiner Härte und Unangreifbarkeit zu Spitzen für Schreibfedern benutzt. Es ist der gleichen Eigenschaft wegen und weil es nicht magnetisch ist, für die Spitzen und Zapfen, auf denen die Nadeln der Schiffscompasse spielen, vorgeschlagen worden. Seine Darstellung s. bei der Platingewinnung, in der es als Nebenproduct erhalten wird.

7. **Legirungen von mehreren Metallen** (s. a. die oben behandelten Legirungen). An Härte, Zähigkeit, Hämmerbarkeit, Leichtgiessbarkeit und Schönheit der Aluminiumbronze gleich, aber billiger als diese ist eine Legirung von 4 Th. Zinn, 96 Th. Kupfer, 1 Th. Aluminium. Durch Härte, schönen Glanz und Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse ausgezeichnet und daher zu Zapfenlagermetall besonders geeignet ist eine solche von 1 Th. Zinn, 1 Th. Nickel und 2 Th. Kupfer. Mannheimer Gold*) besteht aus 1—3 Th. Zinn, 80 bis 85 Th. Kupfer, 14—18 Th. Zink, oder aus 3 Th. Zinn, 28 Th. Kupfer, 12 Th. Messing; Legirungen zu sog. Compositionsfeilen aus 2—4 Th. Zinn, 8—14 Th. Kupfer, 1 Th. Zink, 1 Th. Blei; Zapfenlagermetall aus 3 Th. Zinn, 50 Th. Kupfer, 14 Th. Zink, 1 Th. Blei; Lagermetall für Locomotiven aus 5 Th. Zinn, 79 Th. Kupfer, 8 Th. Zink, 8 Th. Blei; Weissloth (s. f. S.) aus 1 Th. Zinn,

*) Nach F. X. Schmidt's Chemie für Metallarbeiter.

4 Th. Kupfer, 2 Th. Zink; Bidery (ostindische Legirung für Luxusartikel) aus 2 Th. Zinn, 16 Th. Kupfer, 11 Th. Zink, 4 Th. Blei; Queen's Metall, dem Britanniametall ähnlich, zu Theekannen und dergl., enthält: 1 Th. Antimon, 9 Th. Zinn, 1 Th. Blei, 1 Th. Wismuth; Métal Alger, zu Tischglocken: 1/2 Th. Antimon, 94 1/2 Th. Zinn, 5 Th. Kupfer; Métal Argentin, zu Löffeln, Gabeln, Theekannen und dergl.: 14 1/2 Th. Antimon, 85 1/2 Th. Zinn; Pewter, zu silberähnlichen Tischgeräthen: 8 Th. Antimon, 100 Th. Zinn, 2 Th. Kupfer, 2 Th. Wismuth; Legirung (silberweiss) für Leuchter, Knöpfe u. dergl.: 1 Th. Antimon, 10—11 Th. Zinn; Ashberry-Metall, Ersatz für Britanniametall: 19,4 Th. Antimon, 77,8 Th. Zinn, 2,8 Th. Zink; Wiener Metall, von violetter Farbe: 1 Th. Antimon, 1 Th. Kupfer; Legirung zum Abdrücken von Medaillen: 1 Th. Antimon, 1 Th. Zinn, 2 Th. Wismuth; Weissguss zu Zapfenlagern für Maschinen: 2 Th. Antimon, 8 Th. Zinn, 1 Th. Kupfer; Zapfenlagermetall, vorzüglich für Maschinen: 10 Th. Antimon, 85 Th. Zinn, 5 Th. Kupfer.

Löthen. Man unterscheidet Weichloth (Schnellloth, Weissloth, Zinnloth) und Hartloth (Schlagloth, Strengloth), verwendet das erstere zur Vereinigung leicht schmelzbarer Metalle: Zinn, Zinnlegirungen, Weissblech, verzierter Silber- und Goldarbeiten, das letztere zum Löthen von Eisen, Kupfer, Messing, Tombak, Neusilber, silbernen, goldenen und Stahlwaaren. Als Weichloth wird benutzt Zinn, Schnellloth, Wismuthloth (s. S. 265), als Hartloth Schlagloth (s. S. 261), Argentanschlagloth, Silberloth u. A. Im letzteren Falle arbeitet man auch wohl mit Knallgas und braucht dann kein Loth (Selbstlöthung). Sonst wird zum Schmelzen des Lothes beim Weichlöthen der Löthkolben, beim Hartlöthen Kohlenfeuer, Leuchtgas oder Löthrohrflamme angewandt. — Bedingungen für das Gelingen sind eine reine, von Oxyd freie Oberfläche der zu verbindenden Metalle [wird durch Feilen oder Behandlung mit verdünnter Säure (Abbeizen) erreicht] und Vermeidung der Oxydation während des Vorganges [man bestreut die Löthstelle beim Weichlöthen mit Colophonium, Salmiak, beim Hartlöthen mit Borax, auch wohl mit Wasserglas, welche

den Zutritt der Luft verhindern und etwa gebildetes Oxyd auflösen¹).

Das Löthen beruht nicht allein auf Adhäsion, sondern auch auf Legirung des Lothes mit dem betreffenden Metalle.

B. Metallüberzüge.

Allgemeines. Man überzieht, belegt ein weniger edles Metall (Eisen, Kupfer, Kupferlegirungen) mit einem edleren (Nickel, Zinn, Zink, Silber, Gold), um jenes oberflächlich zu veredeln (Vernickeln, Verzinnen, Versilbern und Vergolden).

Verzinnt wird hauptsächlich Eisen (in grosser Menge) und Kupfer, um die Widerstandsfähigkeit des Zinns gegen Feuchtigkeit, Schwefelwasserstoff, schwache Säuren auf jene in dieser Beziehung weniger begabten Metalle zu übertragen. Auch ein Silber- oder Goldüberzug (fast nur auf kupferne oder kupferlegirte Gegenstände übertragen) soll in gleicher Weise wirken, namentlich aber dem Metalle ein schöneres Aussehen verleihen. Nicht kupferne oder kupferlegirte Gegenstände müssen meist, wenn sie versilbert oder vergoldet werden sollen, erst verkupfert werden.

Die zahlreichen Verfahren der Metallüberziehung lassen sich folgendermaassen gruppiren:

I. Ueberziehen des Metalles unmittelbar mit einem anderen durch	a) Einwirkung des letzteren im geschmolzenen Zustande	1) Verzinnen von Eisenblech, Kupfergeschirr u. A.
	b) Aufpressen des letzteren	2) in der Wärme (sog. Plattirung).
		3) in der Kälte (Vergolden auf kaltem Wege).
II. Ueberziehen des Metalles mit einem anderen, durch Wärme aus einer Verbindung abgeschiedenen	. . . .	4) Vergolden und Versilbern mit Gold- bezhgw. Silberamalgam (Feuervergoldung und -Versilberung).
III. Ueberziehen des Metalles mit einem anderen, durch chemische Umsetzung aus einer Verbindung abgeschiedenen	. . . .	5) Verzinnen mittelst einer Lösung von Zinn in Weinstein (Weisssud).
		6) Versilbern und Vergolden mit Silber- bezhgw. Goldlösungen (Versilbern und Vergolden auf nassem, Versilbern auf kaltem Wege).

IV. Ueberziehen des Metalles mit einem anderen durch den galvanischen Strom aus einer Verbindung abgeschiedenen	. . . .	7) galvanische Versilberung, Vergoldung u. s. w.

Bei der Plattirung werden neuerdings meistens dickere, dadurch theuere, aber in diesem Falle auch sehr haltbare Ueberzüge erzeugt. Das Verfahren auf galvanischem Wege ist billiger, das Metall kann auf jeder beliebigen Form niedergeschlagen werden, liefert aber auch nie so fest haftende Beläge wie die Plattirung. Die Verfahren der Ueberziehung mit durch chemische Umsetzung abgeschiedenem Metall sind am einfachsten, liefern aber den am wenigsten haltbaren Belag. — Stets ist eine vollständig reine (von Oxydschicht freie) Oberfläche Bedingung für die Bildung eines dauerhaften Ueberzuges.

Im grossen Maassstabe wird nur das Verzinnen von Eisenblech und Kupfergeschirr (1), das Verzinnen kleiner, messingener Gegenstände (Stecknadeln, Haken u. s. w.) (5), das Versilbern und Vergolden durch Aufpressen (Plattirung) (2), und durch den galvanischen Strom (7) ausgeführt.

1. Verzinnen von Eisenblech und Kupfer. — a) Verzinnen von Eisenblech. Eisen kann nur als Schmiedeeisen verzinnt werden. Gusseisen muss man erst oberflächlich entkohlen. Man verzinnt meistens nur Blech (Weissblech). Die Eisenbleche (Schwarzbleche) werden mit verdünnter Schwefelsäure von Oxydschicht befreit (gebeizt), dann zum Schutz gegen Oxydation während des Vorganges in schmelzenden Talg getaucht, darauf in geschmolzenes Zinn. Man befreit sie vom Ueberschuss desselben und reinigt sie mittelst Kleie. Das zum Verzinnen des Eisens bestimmte Zinn wird neuerdings wohl, um es härter und strengflüssiger zu machen, mit ($^{1}/_{16}$) Nickel und etwas Eisen legirt. (Bady und Lammatsch.) Eine Legirung von 45 Th. Zinn, 25 Th. Zink und 30 Th. Blei soll das Blech besonders widerstandsfähig gegen die Einflüsse der Witterung machen. [Die perlmutterartigen Zeichnungen auf Weissblech (Moiré metallique) zeigen eine Krystallisation von Zinn auf dem Eisen, dieselbe wird erst durch Beseitigung der obersten Zinnschicht (Behandlung des Bleches mit schwacher Säure) blosgelegt.]

Entzinnung von Weissblechabfällen. Weissblechabfälle lassen sich des Zinngehaltes (5—9 Proc.) wegen nicht wie andere Schmiedeeisenabfälle unmittelbar wieder

einschmelzen. — Man entzinnt sie und gewinnt dadurch gleichzeitig das werthvolle Zinn wieder.

α) Nach Kunzel: Die Abfälle werden in mit Salzsäure (30 Proc.) und Salpetersäure (33 Proc.) angesäuertem Wasser bis zur Auflösung des Zinns ($\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunden) ausgekocht. Aus der Lösung setzt sich beim Erkalten das im Zinn enthalten gewesene Blei als Bleichlorid ab. Nachdem dies geschehen, fällt man das Zinn durch Zinkabfälle als Schwamm, wascht denselben und löst ihn behufs Darstellung von Zinnsalz in Salzsäure. Die Rückstände von Eisen werden am besten mit Drehspähnen von grauem Roheisen (im Verhältniss 2 : 5) im Kupolofen umgeschmolzen. β) Nach Seeley werden die Abfälle in eisernen oder mit Blei ausgekleideten, verschlossenen Behältern systematisch mit trockenem Chlorgas behandelt, worauf man das wasserfreie Zinnchlorid und überschüssige Chlorgas durch erwärmte und getrocknete Luft verdrängt. — Auch dampfförmige Salzsäure (Moulen und Dollé), ursprünglich Salzsäure und Natriumnitrat, sind zum Lösen angewendet worden. Das Zinn wird dann durch Kalkhydrat gefällt.

b) **Verzinnen von Kupfer.** Das sorgfältig gereinigte Kupfer wird soweit erhitzt, dass das Zinn darauf schmelzen kann, dann mit Salmiak oder Colophonium zum Schutz gegen die atmosphärische Luft und zur Fortnahme der gebildeten Oxydschicht versehen und darauf das Zinn mittelst Werg auf der Fläche zerrieben.

Galvanisirtes Eisen ist verzinktes Eisen (durch Eintauchen der Bleche in geschmolzenes Zink erhalten). Es wird seiner grossen Dauerhaftigkeit wegen besonders für Bauarbeiten, übrigens auch zur Herstellung von Hausgeschirr und dergl. verwandt.

2. Versilbern und Vergolden durch Aufpressen in der Wärme (Plattirung, namentlich zum Versilbern angewandt). Diesem Verfahren werden nur kupferne oder bronzene, in neuerer Zeit auch neusilberne Gegenstände unterworfen; andere müssen erst verkupfert werden. Beim Versilbern übergiesst man die sorgfältig gereinigte Kupfer-, Messing- oder Neusilberplatte mit Silbernitratlösung, um wenig Silber zum Anhaften der Silberplatte auf dem Kupfer niederzuschlagen, legt dann eine dünne Silberplatte auf, glüht nun, presst und walzt dann das Plattenpaar unter starker, durch die Reibung erzeugter Wärme aneinander fest. Beim Vergolden sowie beim Versilbern von Draht ist die Vermittelung durch Nitrat nicht erforderlich. Man giebt die Silber-, bzhgw. Goldschicht ein Vierzigstel bis ein Zehntel der Dicke von der belegten Platte. [Cl. Winkler hat sehr richtig vorgeschlagen, die Dicke der Versilberung bezhgw.

Vergoldung wie bei Silber- und Goldwaaren zur Sicherung des Publikums anzuzeigen.)

Talmigold besteht aus einer Legirung von 89,88 Proc. Kupfer und 9,32 Proc. Zink, welche mit 1 Proc. Gold belegt ist.

3. Vergolden durch Aufpressen in der Kälte (auf sog. kaltem Wege). Mit Goldlösung imprägnirte und zu Zunder verbraunte Leinwandläppchen (Goldzunder) werden mittelst eines mit Kochsalzlösung befeuchteten Korkes auf die Oberfläche des zu vergoldenden Gegenstandes (Silber, Kupfer, Messing) gerieben. Versilbert wird in dieser Weise nicht.

Holz Stein, Gyps und dergl. vergoldet man durch mechanische Befestigung von Blattgold. — Auch Eisen- und Stahlwaaren (z. B. Säbelklingen, Gewehrläufe) werden an den zu vergoldenden Stellen matt geätzt, erhitzt, mit Blattgold belegt und mit dem Polirstahl behandelt.

4. Versilbern oder Vergolden mit Amalgam (sog. Feuerversilberung und Vergoldung), meistens für Vergolden von Silber, seltener zum Versilbern von Bronze oder Messing angewandt. Auf den sorgfältig mit Kochsalz und Weinstein gereinigten Gegenstand wird, je nachdem man vergolden oder versilbern will, Gold- oder Silber-Amalgam mit Hülfe von Quecksilbernitrat aufgerieben und nun das Quecksilber über schwachem (Kohlen-) Feuer abgeraucht. Statt des Amalgams kann man auch ein Gemisch des gefällten Metalles mit 4 Theilen Salmiak, 4 Theilen Kochsalz und $^1/_4$ Theil Quecksilberchlorid verwenden. Die Vergoldung wird polirt oder durch Aetzen des Goldes mit Chlor mattirt. Das letztere geschieht durch Erhitzen des vergoldeten Gegenstandes mit einer Schmelze von Salpeter, Alaun und Kochsalz. Um der Vergoldung das röthliche Aussehen der Kupferkarätirung zu geben, reducirt man auf derselben Kupferoxyd, wobei sich das Kupfer mit dem Golde legirt. Man taucht zu diesem Zweck den vergoldeten Gegenstand in ein Gemenge von Grünspan, Wachs, Bolus, Alaun (Glühwachs) und verbrennt das Wachs über Kohlenfeuer.

5. Verzinnen mittelst einer Lösung von Zinn in Weinstein (Weisssud, Zinnsud). Kleine messingene Gegenstände (z. B. Stecknadeln, Haken u. A.) werden in einem verzinnten Kessel mit Zinnkörnern und einer Lösung von Weinstein einige Stunden lang gekocht und dann mit Kleie abgerieben (Weisssud, Zinnsud).

6. Versilbern und Vergolden mittelst einer Silber- bzghw. Goldlösung. Auch hier müssen nicht kupferne oder nicht aus Kupferlegirungen bestehende Gegenstände erst verkupfert werden.

a) **Versilbern.** α) *Auf sog. nassem Wege.* Die Gegenstände werden etwa ¼ Stunde lang in einer siedend heissen Lösung von gleichen Theilen Weinstein und Kochsalz und ¼ Theil Silberchlorid behandelt (der Ueberzug ist schön, aber dünn). β) *Auf sog. kaltem Wege.* Gleiche Theile Silberchlorid, Kochsalz, ¾ Theile Kreide und 2 Theile Pottasche oder 1 Theil Silbernitrat und 3 Theile Kaliumcyanid oder Silberchlorid und Kaliumcyanid rührt man mit Kreide und Wasser zu einem Brei an und reibt sie auf den zu überziehenden Gegenstand. Das Verfahren wird zur Versilberung von Thermometerscalen und Kreistheilungen verwandt. Die Mischung ist sehr geeignet zum Putzen versilberter Sachen.

b) **Vergolden.** Das Bad bildet entweder eine siedende Lösung von Goldchlorid und Kalium- oder Natriumcarbonat, neuerdings auch -Pyrophosphat, oder der Gegenstand wird in eine siedende Goldcyankaliumlösung getaucht und der Vorgang, wenn nöthig, durch Hineinhalten eines Zinnstäbchens, also durch Erzeugung eines galvanischen Stromes, unterstützt.

7. Versilbern und Vergolden auf galvanischem Wege (Galvanostegie). Der elektrische Strom besitzt die Eigenschaft, aus gewissen Metallsalzlösungen (besonders der Vitriole und der Kaliumcyaniddoppelsalze) das Metall auszuscheiden und auf eingelegten Metallgegenständen in fest zusammenhängender Form niederzuschlagen. War der betreffende Gegenstand mit Fett oder Graphit bestrichen, so lässt sich der Metallniederschlag — eine treue Wiedergabe der Form des eingelegten Gegenstandes — abheben (Galvanoplastik), im anderen Falle haftet er darauf als fester Ueberzug (galvan. Vergoldung, Versilberung u. s. w.). — Zu galvanoplastischen Abdrücken ist am geeignetsten das Kupfer, welches man immer in Gestalt von Kupfervitriol anwendet. Zum Ueberziehen eignen sich am besten die Kaliumcyaniddoppelverbindungen der betreffenden Metalle. Man verwendet die letzteren (alkalische Bäder), um unvermeidliche dünne Fettschichten unschädlich zu machen und weil keine

Säure frei wird, welche die Metalle angreifen könnte. Es sind auf diesem Wege selbst Legirungen übertragbar. — Man bedient sich der Bunsenschen Batterie oder wegen der grossen Gleichmässigkeit des Stromes meistens der Smeeschen: einer von amalgamirtem Zink umgebene Silberplatte, welche, um sie rauh zu machen und dadurch dem Wasserstoff die Möglichkeit zu nehmen, fest anzuhaften und die Platte zu umschliessen, verplatinirt wird. — Zum Verkupfern braucht man mehr Elemente als zum Vergolden, zu diesem mehr als zum Versilbern und zum Verbleien. — Die Menge des abgeschiedenen Metalles hängt von der Quantität des elektrischen Stromes, die Qualität der Abscheidung von der Intensität des Stromes ab. Die Anode muss stets grösser als die Kathode sein. — Durch Annäherung von Anode und Kathode wird die Abscheidung beschleunigt.

A. Versilbern und Vergolden (am meisten ausgeführt). Zink, Zinn und Stahl müssen vor dem Versilbern oder Vergolden verkupfert werden. In die Kaliumcyanidgold- bzhgw. Silberlösung (1 Th. Gold- oder Silbercyanid, 10 Th. Kaliumcyanid und 100 Th. destillirtes Wasser) werden die zu überziehenden, durch Natriumhydroxyd sehr sorgfältig von Fett gereinigten Gegenstande, verbunden mit dem negativen Pol einer Batterie (Kathode), eingehangt. Der positive Pol (Anode) ist mit einem dem Gegenstande gegenüber befestigten Platinblech verbunden, besser noch mit einem solchen aus eben dem Metall, welches niedergeschlagen werden soll. Die Lösung bleibt dann stets constant, indem sich ebensoviel Metall von der Anode löst, als durch den Niederschlag auf die Kathode der Lösung entzogen wird. Schon nach wenigen Minuten ist ein Ueberzug zu erkennen. Dadurch, dass man die Gegenstande von Zeit zu Zeit aus dem Bade heraushebt und wägt, wird die Dicke desselben controlirt. [Die versilberten Gegenstande werden neuerdings häufig mit Palladium überzogen, um gegen die Einwirkung von Schwefelwasserstoff geschützt zu sein.]

In demselben Apparate können versilberte Gegenstände entsilbert werden. [Sollen solche neu versilbert werden, so muss die alte Schicht erst vollständig beseitigt sein.] — Man hängt den Gegenstand einfach am positiven Pol (als Anode) in das Bad, bis alles Silber abgelöst ist. Soll er neu versilbert werden, so wird er nun einfach mit dem negativen Pol (der Kathode) verbunden.

B. Zum Verkupfern dient wie beim Versilbern und Vergolden das Kaliumkupfercyanid oder eine Lösung von Kupfersulfat (350 Gr.), Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat, 1500 Gr.), Aetznatron (400—500 Gr.) in 10 Liter Wasser. — Ebenso lässt sich Messing übertragen.

C. Vernickeln. Ein Nickelüberzug giebt dem (eisernen oder stählernen) Gegenstande eine schöne, wiesse Farbe, schützt

ihn vor Oxydation und indem er ihm womöglich noch grössere Härte verleiht, auch vor Abnützung. Man verwendet die Vernickelung für Handfeuerwaffen, Maschinentheile, Schlösser, Schlüssel, Kaminverzierungen, Hausgeräthe u. A. Bedingung für das Gelingen des Verfahrens ist die stete Neutralität des Nickelbades. Dem genügt allein eine bei 20—25° C. gesättigte Lösung von reinem Nickelammonsulfat. Diese ergänzt sich regelmässig durch das an der Anode befestigte reine Nickel. Man giebt letzterem zur Beschleunigung des Verfahrens eine möglichst grosse Oberfläche und vermeidet Temperaturänderungen, namentlich Erniedrigung derselben, damit kein Nickelsalz auf dem zu überziehenden Gegenstande auskrystallisire. Da das käufliche Nickel in der Regel Kupfer enthält, welches den Niederschlag weniger glänzend, grau bis grauschwarz macht, so stellt man neuerdings die Lösung (und erhält dabei spiegelglänzende, weisse, sehr haltbare Ueberzüge) folgendermaassen dar *): 15,62 Gr. Nickel werden in Königswasser gelöst, die Lösung dampft man zum Brei ein und löst diesen in 500 Gr. Aetzammoniak. Die gleiche Nickelmenge, in derselben Weise gelöst und eingedampft, wird in 500 Gr. Wasser, welches 62,48 Gr. Kaliumcyanid enthält, gelöst. Beide Flüssigkeiten vereinigt man. Ein grösserer Salmiakgehalt macht den Niederschlag grauer, ein grösserer von Kaliumcyanid weisser.

D. Verzinkt und verzinnt wird selten auf galvanischem Wege. Beim Verzinken von Eisen benutzt man ein Zinksulfatbad, als Medium Natronlauge oder Zinnchlorür. An den positiven Pol kommt der eiserne Gegenstand, an den negativen die Zinnstange.

Um mit gestochenen Kupferplatten eine grössere Anzahl von Abdrücken machen zu können, überzieht man dieselben mit einer dünnen Eisenschicht (verstählt sie). Man ermöglicht dadurch mehr als zehnmal so viel Abzüge (5000—15000): In einem Eisenvitriol-Salmiakbade wird die zu verstahlende Platte am negativen Pol befestigt, am positiven befindet sich eine Eisenplatte. In 5 bis 15 Minuten ist der Process beendigt.

Galvanoplastik. Galvanische Vervielfältigung von Bildsäulen, Denkmälern u. s. w., Herstellung für Formen in der Schriftgiesserei, Stereotypplatten, Vervielfältigung von Holzschnitten. [Jedes Sandkörnchen in dem Papier, auf dem direct ein Abdruck des Holzschnittes hergestellt werden soll, verletzt den Holzklotz. Metallabgüsse sind nicht schön und werden rasch abgenützt.] Das Verfahren ist von Jacobi in Petersburg und von Spencer in Liverpool erfunden.

Die Form (Matrize) darf nicht von der Vitriollösung angreifbar sein, sie wird meistens aus Guttapercha (oder Gyps) gefertigt, in letzterem Falle mit Paraffin oder Stearin getränkt und stets durch Einreibung mit Graphit leitend gemacht.

Für kleine Abdrücke erzeugt man den galvanischen Strom unmittelbar in dem Zersetzungsgefässe, für grössere Gegenstände mit Hülfe einiger Elemente. Der Strom darf, um den Niederschlag

*) Nach F. X. Schmidt: Chemie für Metallarbeiter.

fest zusammenhängend zu erhalten, nicht zu stark sein (so dass Wasser zersetzt wird). Die Matrize wird als Kathode (negativer Pol) eingelegt oder eingehängt, als Anode (positiver Pol) dient ein Kupferblech, von dem sich in eben dem Maasse Kupfer löst, als solches auf der Matrize niedergeschlagen wird. Je mehr die Anode in Form und Grösse der Kathode ähnlich ist, so dass die Abstände beider überall ziemlich gleich sind, um so gleichmässiger und schöner wird der Niederschlag.

Der **galvanische Strom** wird in ähnlicher Weise noch zu einer Reihe technischer Ausführungen (Galvanotechnik) benutzt. Man kann z. B. eine Zeichnung, welche in eine mit Wachs überzogene Kupfertafel in der Weise eingeritzt ist, dass die Tafel an den gezeichneten Stellen bloss erscheint, dadurch in das Kupfer einätzen, dass man die letztere in einem galvanoplastischen Zersetzungsapparate als Anode aufhängt. Als Kathode dient eine gewöhnliche Kupferplatte, die das Kupfer aufnimmt, welches an den blossgelegten Stellen der mit Wachs überzogenen Tafel gelöst wird. — Nach Wagner wird neuerdings von einem Verfahren (Photo-Galvanographie) vielseitige Anwendung gemacht, welches darin besteht, dass ein durch verschiedene (?) Behandlungen erhöhtes, in Collodium entwickeltes Silberbild galvanoplastisch auf eine Kupferplatte übertragen und diese dann zum Druck benutzt wird.

Metallfärbung. Messing, Bronze, Eisen werden dadurch braun, blau, carmin, gold-, kupferfarben gefärbt, dass man Bleisulfid in mehr oder weniger dicker Schicht (dadurch entstehen die verschiedenen Farbentöne) auf ihnen niederschlägt. Eine Lösung von 42,5 Th. Natriumhyposulfit in 450 Th. Wasser wird mit einer solchen von 45,5 Th. Bleizucker in 225 Th. Wasser gemischt und auf 88—93 ° C. mit dem zu färbenden Metalle erwärmt. Eisen wird dabei stahlblau, Zink braun. — Silbergegenständen giebt man in neuerer Zeit einen schwarzen oder braunen Ton (oxydirtes, galvanisirtes Silber) dadurch, dass man auf ihnen eine dünne Schicht im ersten Falle von Silbersulfid, im zweiten von Silberchlorid erzeugt. Das erstere erreicht man durch Eintauchen des Gegenstandes in eine Kaliumsulfidlösung, das letztere in eine solche von Kupfersulfat und Salmiak. — Gold erhält eine rothe Färbung dadurch, dass man dasselbe in Glühwachs (Wachs, Bolus, Grünspan und Alaun) eintaucht und dann über einem Kohlenfeuer langsam abbrennen lässt (aus dem Grünspan wird Kupfer reducirt und dem Golde legirt). — Dadurch, dass Bleisuperoxyd in sehr dünnen Schichten auf vergoldete Gegenstände (von Kupfer, Messing, Tombak, Bronze) galvanisch niedergeschlagen wird, schimmern dieselben in Regenbogenfarben. Eine solche Schicht wird dadurch erzeugt, dass man in einer Lösung von Bleioxyd in Aetzkali als Kathode die betreffenden Platte, als Anode ein Platinblech aufhängt.

---

stets als Nebenproduct beim Rösten derselben durch Verdichtung der gebildeten Arsenigsäureanhydriddämpfe in langen Canälen (Giftfängen) oder Thürmen (Giftthürmen) gewonnen. In Freiberg lässt man den Vorgang in 900 Kg. fassenden Flammöfen mit Koksgasfeuerung stattfinden, das Giftmehl wird in 225 M. langen Condensationscanälen verdichtet. — Arsenglas stellt man durch Sublimation des Arsenmehls in gusseisernen Kesseln bei so hoher Temperatur dar, dass das Sublimat zu erweichen beginnt. Ein Graphitgehalt der Kessel bewirkt Reduction zu Arsen und in Folge dessen Dunkelfärbung des Arsenglases.

2) Aus den *Rückstanden von der Anilinfarbenfabrikation* (Regeneration der Rückstände) gewinnt man Arsenigsäureanhydrid: a) durch Fällen der Arsensäure mittelst Kalk als Calciumsalz, Trocknen und Calciniren des Niederschlages mit Kohle (Tabourin und Lemaire) oder b) durch Calciniren der Rückstände direct (Randu & Co.). In beiden Fällen wird Arsen verflüchtigt, zu Arsenigsäureanhydrid verbrannt und in Giftfängen verdichtet. c) Durch Destillation der Rückstände mit concentrirter Salzsäure (Kochsalz und Schwefelsäure) wird Arsenchlorür verflüchtigt und aus dem Destillat zum grössten Theil durch Wasser als Arsenigsäureanhydrid gefällt (Bolley).

| | Nach Stopp gewinnt man gleich Arsensäure. Die Rückstände werden erst mit Salzsaure ausgezogen, die Losung darauf mit Soda gesattigt und mit Kalk gefällt. Den Niederschlag erhitzt man mit Schwefelsäure und Salpetersaure, wobei schwerlöslicher Gyps und lösliche Arsensäure gebildet wird.

3. Arsensäure.

Erzeugnisse und Verwendung. Arsensäure, $AsO(OH)_3$, weisse, aus kleinen Nadeln bestehende Masse, wird (in grösstem Umfange) zur Dartellung des Rosanilins aus Anilin und Toluidin, ferner in der Zeugdruckerei (statt Weinsäure) verwandt. **Statistik.** Die Preise der Arsenikalien sind durch die Nachfrage in der Anilinfarbenfabrikation noch fortwährend im Steigen begriffen. 1873 wurden im deutschen Reiche 1500 T. zu diesem Zwecke verbraucht.

Rohstoff. Arsenigsäureanhydrid. Salpetersäure bezhgw. Königswasser.

Fabrikation. Arsenigsäureanhydrid wird mit Salpetersäure oder Königswasser zur Trockne eingedampft.

4. Arseniate.

Erzeugnisse und Verwendung. Kaliumhydroarseniat, $AsO.OK(OH)_2$, und Natriumhydroarseniat, $AsO.ONa(OH)_2$. Dieselben werden namentlich an Stelle des Kuhkothes zum Befestigen der Beizen, als Enlevagen und Reservagen im Zeugdruck und in der Zeugfärberei (s. d.), ferner zur Herstellung des Fliegenpapiers u. A. verwandt.

Rohstoff. Arsenigsäureanhydrid, Kalium- bezhgw. Natriumnitrat und -hydroxyd.

Fabrikation. Arsenigsäureanhydrid wird mit Kalium- bezhw. Natriumnitrat und dem entsprechenden Alkalihydroxyd geglüht. [Um dabei die Verflüchtigung von Arsenigsäureanhydrid zu vermeiden, löst man am besten (Higgins) dasselbe zuerst in dem betreffenden Hydroxyd und trocknet die Lösung dann ein, oder man leitet Chlor in die salzsaure Lösung von Arsenigsäureanhydrid, bis dies vollständig oxydirt ist (bis eine Probe nach erfolgter Neutralisation kein Kaliumpyrochromat mehr grün färbt). Die Salzsäure wird alsdann abdestillirt, wobei die Arsensäure als Rückstand bleibt. — Auch durch Glühen von Bariumarsenit an der Luft und Zersetzung des dadurch gebildeten Arseniats mit Schwefelsäure oder Sulfaten lässt sie sich für diesen Zweck darstellen.]

5. Realgar*).

Erzeugnisse und Verwendung. Realgar, rother Arsenik, Rubinschwefel, Arsenikrubin, Rauschroth, Rothglas, As_2S_2, mit 75 Proc. Arsen, 25 Proc. Schwefel. Es wird zu Schiffsbauzwecken, in der Weissgerberei mit Kalk zum Enthaaren der Häute, zu Weissfeuer (24 Salpeter, 7 Schwefel, 2 Real-

*) Die künstlich dargestellten Realgar und Auripigment des Handels stellen nie die reinen Verbindungen, wie sie natürlich vorkommen (As_2S_2 und As_2S_3), dar, sondern sind häufig „nichts anderes, als ein durch mehr oder weniger Arsensulfid gefärbtes Arsenigsäureanhydrid" (Cl. Winkler).

gar) u. A. verwandt. **Statistik.** Die Production in Freiberg betrug 1872 80 T., der Preis für die Tonne 1,05 M.

Rohstoff. Arsenkies (FeS_2, $FeAs_2$), s. o., und Schwefelkies (FeS_2) enthaltende Erze.

Fabrikation. Arsen und Schwefel werden in der Regel nicht als solche, sondern in Gestalt geeigneter Erze (Arsen- und Schwefelkies) der Sublimation unterworfen.

In Freiberg gattirt man Arsenkies und Schwefelkies auf einen Gehalt von 15 Proc. Arsen und 26—28 Proc. Schwefel und sublimirt in Röhren zu 30 Kg. Erz, die zu je 12 in einem Ofen liegen. Das Sublimat wird mit mehr oder weniger Schwefel, bis die gewünschte Farbe eingetreten ist, umgeschmolzen (geläutert) und in luftdicht verschlossenen Gefässen erkalten gelassen. Der Rückstand geht in die weitere Verhüttung.

6. Auripigment.

Erzeugnisse und Verwendung. Auripigment, Operment, Rauschgelb, gelbes Schwefelarsen, Gelbglas, As_2S_3 *). Es wird zur Reduction von Indigo, in der Weissgerberei zum Enthaaren der Häute und als gelbe Farbe (Königsgelb) verwandt. Da die Nachfrage keine der Gewinnung entsprechende ist, so verarbeitet man das Gelbglas theilweise auf Arsenigsäure- und Schwefligsäureanhydrid (durch Rösten) **Statistik.** Die Production betrug 1872 in Freiberg 60 T., der Preis für die Tonne 0,75 M.

Rohstoff. 1) Arsenhaltige Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff (Hauptrohstoff). 2) Arsenigsäureanhydrid und Schwefel.

Fabrikation. 1) In grösster Ausdehnung: als Nebenproduct beim Reinigen von Arsenigsäure enthaltender Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff (s. d.); 2) durch Zusammenschmelzen von Arsenigsäureanhydrid mit 2 Proc. Schwefel und Sublimiren der Masse ($2\,As_2O_3 + 9\,S = 2\,As_2S_3 + 3\,SO_2$).

*) S. Anmerkung auf der vorhergehenden Seite.

B. Die Vitriole.

7. Eisenvitriol.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser, Ferrosulfat: $SO_2 . O_2Fe, 7 H_2O$, kommt in Gestalt von heller oder dunkler meergrünen Krystallen in den Handel. Er ist häufig durch Arsen-, Kupfer-, Zinn-, Zink-, Mangan-, Aluminium-, Calcium-, Magnesiumsalze verunreinigt, mitunter, um die rasche Oxydation zu vermeiden, mit einer dünnen Dextrin- oder Zuckersyrupschicht überzogen. Der Eisenvitriol sowie seine Lösung werden durch atmosphärischen Sauerstoff unter Abscheidung von basischem Oxydsalz, zuletzt von Eisenhydroxyd und Bildung von neutralem Oxydsalz zersetzt: $6 SO_2 . O_2Fe + 3 O + 3 H_2O = 2 Fe(OH)_3 + 2 (SO_2)_3 O_6 Fe_2$. Die Krystalle wie die Laugen sind dadurch häufig gelb bis braungelb gefärbt. Er hält sich am besten, wenn er aus etwas saurer Lösung krystallisirt ist, gut abgetrocknet und in trockener Luft aufbewahrt wird. Die Krystalle verwittern. Der Eisenvitriol wird 1) als Desinfectionsmittel, 2) zur Darstellung von Farbstoffen [blauen mit Blutlaugensalz, schwarzen mit Gerbsäure (Tinte)] und zum Färben, 3) zur Reduction des Indigos in der sog. Vitriolküpe u. A. verwandt. Als **Nebenproduct** gewinnt man mitunter aus den eingedampften Laugen sich absetzendes, sehr basisches Eisensulfat: Caput mortuum, Colcothar, welches (s. Vitriolöl) als rothe Anstrichfarbe (Englischroth) oder als Polirmittel (besonders für Spiegel) Verwendung findet.

Eisenvitriol wird auch 1) (im grössten Umfange) bei der Verarbeitung der Alaunerze, 2) bei der Entwickelung von Schwefelwasserstoff aus Eisensulfid und Schwefelsäure behufs Reinigung der englischen Schwefelsäure von Arsen, 3) bei der Kupfervitriolgewinnung, 4) durch Rösten der Kiesabbrände, 5) Auslaugen von natürlichem Vitriol, 6) Auflösen von Eisenabfällen oder sehr reinem Erz (Spatheisenstein) in Schwefelsäure (zur Erzeugung besonders reiner und schöner Farbentöne in der Färberei) dargestellt.

Rohstoffe. Eisensulfatlaugen, welche innerhalb metallurgischer (und anderer) Processe gebildet werden, z. B. bei der Goldscheidung durch Affination, in der Silber-

gewinnung nach Ziervogel oder mittelst Schwefelsäurelaugerei.

Fabrikation. Die Laugen werden erforderlichenfalls durch Eisenabfälle annähernd neutralisirt, darauf concentrirt und krystallisiren gelassen. Die Krystalle reinigt man in der Regel durch Umkrystallisation.

Der an eingestellte Stabe sich absetzende „Traubenvitriol" ist schöner krystallisirt, als der am Boden und an den Wänden sich abscheidende „Tafelvitriol".

8. Kupfervitriol.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Kupfervitriol, blauer Vitriol, cyprischer Vitriol, $SO_2 . O_2Cu, 5 H_2O$, kommt in schönblauen Krystallen, mit Eisen-, zuweilen auch mit etwas Zinkvitriol verunreinigt in den Handel. Er dient 1) als Rohstoff für die Darstellung der meisten Kupferfarben (Schweinfurtergrün), 2) in Amerika zur Silbergewinnung auf nassem Wege (s. d.), 3) in der Zeugfärberei und Druckerei, 4) in der Galvanoplastik und zum galvanischen Verkupfern, 5) in der elektrischen Telegraphie, 6) zum Conserviren von Holz und Thierbälgen, 7) in der Medicin (wenig), 8) zum Beizen des Saatkornes (namentlich des Weizens), um das „Brandigwerden" zu verhüten u. A. **Nebenproducte.** In der Regel Eisenvitriol (s. d.) und aus Kupfer- und Eisenvitriol bestehender gemischter Vitriol (Doppelvitriol). — Salzburger Vitriol (Doppeladler) enthält 76 Proc. Ferrosulfat; admonter Vitriol 83 Proc., doppeladmonter 80 Proc.

Rohstoff. In grösstem Umfange: kupfer-, silber- und goldhaltige Hüttenproducte, vorwiegend Schwarzkupfer, Kupferstein und Kiesabbrände, aus denen der Vitriol als Nebenproduct bei der Silbergewinnung und Goldscheidung erhalten wird. In geringerem Umfange: (natürliche Cementwässer), Kupferabfälle, Kupfersulfid enthaltende Producte wie geschwefelte Kupfererze, Kupfersteine, aus Kupferlösungen gefälltes Kupfersulfid, ferner kupferoxydhaltige Abfälle (Kupferasche, todtgerösteter Kupferstein) u. A.

Fabrikation. Uebersicht. Stets wird zunächst eine Lösung von Kupfersulfat hergestellt, aus der man dann den Vitriol durch Concentration und Krystallisation gewinnt.

Ausführung. *Darstellung einer Kupfervitriollösung.* Bei der Behandlung silberhaltiger Kupfergranalien behufs

Silbergewinnung (s. Metallurgie) mit 70° C. warmer Schwefelsäure von 30° B. (Borchers) bei Luftzutritt wird das Kupfer unter Bildung von Vitriol gelöst, $Cu + SO_2(OH)_2 + O = SO_2.O_2Cu + H_2O$, das Silber bleibt zurück. — Das gleiche Ergebniss hat die denselben Zweck verfolgende Behandlung von Schwarzkupfer (Freiberg) mit kochender Schwefelsäure von 49—50° B., $CuO + SO_2(OH)_2 = SO_2.O_2Cu + H_2O$. — Aus der bei der Silbergewinnung im Mansfeldischen nach Ziervogel (s. d.), sowie bei der Goldscheidung durch Affination (s. d.) entstehenden Silbervitriollauge wird das Silber durch Kupfer gefällt und dadurch eine Kupfervitriollösung gewonnen.

Die Fabrikation aus Kupfer gleicht der aus silberhaltigem Kupfer. Früher wurden Kupferbleche im Flammofen mit Schwefel geglüht und dadurch in Kupfersulfür übergeführt. Dieses röstete man, wobei es in Sulfat und Oxyd überging, $Cu_2S + 5O = SO_2.O_2Cu + CuO$, behandelte es darauf, um das entstandene Kupferoxyd in Sulfat zu verwandeln, mit der dazu erforderlichen Menge Schwefelsäure und laugte die Masse mit Wasser aus. — Geschwefelte Kupfererze, reiche Kupfersteine (Nordamerika), oder aus Kupferlösungen durch Schwefelwasserstoff gefälltes Kupfersulfid (Norwegen) werden geröstet: $CuS + O_4 = SO_2.O_2Cu$, worauf man das Röstgut mit Wasser auslaugt. — Oxydische Kupferproducte werden (wie der todtgeröstete Stein in Freiberg) mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so gehen etwa vorhandenes Cobalt- und Nickeloxyd, geglühtes Eisenoxyd, sowie Arseniate und Antimoniate nur wenig mit in Lösung.

Abscheidung des Kupfervitriols aus seinen Lösungen. Diese sind fast immer eisenhaltig. Im Anfang krystallisirt aus ihnen nach der erforderlichen Concentration Kupfervitriol, darauf ein Gemisch von Kupfer- und Eisenvitriol (gemischter Vitriol), zuletzt Eisenvitriol. Man trennt die Vitriole ausschliesslich durch wiederholte Krystallisation. [Um das Eisen vollständig aus dem Kupfervitriol abzuscheiden, ist vorgeschlagen worden, in der Lösung des letzteren das Eisen durch ein Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chlorkalklösung, Bleisuperoxyd, Mennige) insgesammt in Oxyd überzuführen und darauf durch Calcium- oder Kupfercarbonat zu fällen.] — Aus den letzten eisenvitriolhaltigen Laugen gewinnt man das darin noch vorhandene Kupfer durch Fällung mittelst Eisen. — Auch aus natürlichen Cementwässern (selten) wird der Vitriol so zu gute gemacht.

VIII. Fabrikation der englischen Schwefelsäure und die mit dieser in Beziehung stehenden Industrien.

1) Gewinnung des Schwefels.

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Schwefel. — Derselbe kommt in den Handel 1) als Rohschwefel mit 89—96 Proc. Schwefel in Gestalt grosser Blöcke, abgestumpfter Pyramiden zu 50—60 Kg. oder zerschlagen in Stücken; 2) als raffinirter Schwefel in Form von Stangen oder Kuchen, auch als feines Pulver (sog. Schwefelblumen), dann aber weniger rein, schwefligsäure- und schwefelsäurehaltig und theurer. Er wird verwandt a) wegen seiner Leichtentzündlichkeit und Zähigkeit im Brennen zur Fabrikation von Schiesspulver, Zündhölzchen, überhaupt Zündrequisiten (dazu raffinirter Schwefel), b) um der Traubenkrankheit vorzubeugen, zur Schwefelung des Weinstockes. [Ein Fünftel bis ein Viertel von allem Schwefel wird hierzu verbraucht, der Ernteertrag an Wein durch diese Ausgabe um ein Zehntel bis ein Fünftel gekürzt]. c) zum Imprägniren (Vulkanisiren und Hornisiren) von Kautschuk und Guttapercha, um diese elastischer zu machen, ihnen namentlich die Elasticität bei niedriger Temperatur zu erhalten, d) zum Kitten u. A., e) in grösster Menge zur Darstellung von Schwefligsäureanhydrid, um daraus Sulfite und namentlich Schwefelsäure zu fabriciren; zur Darstellung von f) Ultramarin, g) Zinnober, h) Kohlenstoffsulfid, i) Hyposulfiten und anderen Präparaten. **Statistik.** In Europa wurden 1875 etwa 375000 T. Schwefel gewonnen. Davon lieferte Italien 360000 T., Spanien 4000 T., Oestreich 3750 T., das

deutsche Reich 14500 T. (einschliesslich 5000 T. regenerirten Schwefels, s. u.), Belgien 450 T.

Rohstoff. Schwefel wird in einer die Verarbeitung lohnenden Menge geliefert.

- A. unmittelbar von der Natur
  - a) gediegen, (Schwefelerz) [in grosser Menge];
  - b) gebunden in
    - α) Sulfiden, (Erzen) [in grosser Menge];
    - β) Sulfaten, namentlich Gyps, Schwerspath [in grösster Menge];
    - γ) organischen Verbindungen, angesammelt z. B. in der Steinkohle und in den (Meeres-) Pflanzen [als Nebenproduct bei deren Verarbeitung gewinnbar].
- B. von der Industrie (als Nebenproduct)
  - c) in hüttenmännisch gewonnenen Sulfiden (Stein oder Lech);
  - d) in den bei der Soda und Pottaschegewinnung nach Leblanc erhaltenen, vorwiegend aus Calciumpolysulfiden bestehenden Rückständen.

Fabrikation. Die grösste Menge Schwefel wird aus gediegenem Schwefelerz gewonnen, weil letzteres sehr reichlich vorhanden und am bequemsten zu verarbeiten ist. Die Ausbeutung der ausgedehntesten Quelle, der Sulfate, ist wegen der Schwierigkeit, den Schwefel daraus abzuscheiden, bislang unmöglich gewesen.

Man hat die Gewinnung von Schwefel z. B. aus Schwerspath dadurch zu ermöglichen versucht, dass man den letzteren zunächst durch Kohle zu Bariumsulfid reducirte: $SO_2 . O_2Ba + C_2 = BaS + 2CO_2$, aus diesem darauf mittelst Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelte: $BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$ und aus dem Schwefelwasserstoff dann den Schwefel dadurch abschied, dass man dem ersteren Schwefligsäureanhydrid entgegenführte: $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$. Das Schwefligsäureanhydrid wurde entweder für sich entwickelt oder durch theilweise Verbrennung des Schwefelwasserstoffs erzeugt: $H_2S + O_3 = SO_2 + H_2O$.

Der in Gestalt von Sulfiden natürlich vorkommende (Erze) oder als ebensolcher von der Industrie gelieferte (Stein) Schwefel wird jetzt meistens (als Nebenproduct bei der Metallgewinnung) gleich in Gestalt von Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation (s. d.) gewonnen. In Oestreich und Schweden werden kleine Mengen besonders von Schwefelkies und Kupferkies in der Weise auf Schwefel verarbeitet,

dass man sie in conischen, über einer Feuerung liegenden Röhren aus feuerfestem Thon erhitzt. Der Schwefel destillirt in eine mit Wasser versehene Vorlage und wird darauf durch Umschmelzen und Destillation gereinigt. Auch die bei der Leuchtgasgewinnung aus Steinkohle in der Reinigungsmasse (erschöpften Lamingsche Masse mit 40 Proc. Schwefel) erhaltene Schwefelmenge wird, falls man überhaupt den Schwefel nicht einfach ungenutzt verbrennt, auf Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation verarbeitet. [Die in London zur Darstellung von Leuchtgas jährlich verarbeitete Steinkohlenmenge enthält 10000 T. Schwefel]. — Die Gewinnung des Schwefels aus Salzpflanzenasche (Kelp), sowie die aus den Rückständen der Soda- und Pottaschefabrikation nach Leblanc siehe in den betreffenden Kapiteln.

Verarbeitung von gediegenem Schwefel.

Erzeugnisse und Verwendung. Rohschwefel und raffinirter Schwefel s. S. 284.

Rohstoff. Gediegener Schwefel. Derselbe findet sich in Gängen und Ablagerungen in Gyps-, Thon- und Mergellagern des Flötz- und Tertiärgebirges, auch in Braunkohlen- und Steinkohlenflötzen, am massenhaftesten auf Sicilien [200 Gruben, 15—20000 Arbeiter] in 30—40 Meter mächtigen Lagern, den Kalkstein und Gyps des Tertiärgebirges durchsetzend. [Nach Paradis' Berechnung würde der Schwefelreichthum Siciliens zu Ende nächsten Jahrhunderts, nach Anderen schon in 50 bis 60 Jahren erschöpft sein.] Das Gestein enthält durchschnittlich 10—20 Proc., selten bis zu 70 oder 80 Proc. Schwefel. Es wird noch in roher Weise (Raubbau), neuerdings durch Schachtbau gefördert. — Gediegenen Schwefel liefern ferner Spanien, der Kaukasus, Aegypten [an der Küste des rothen Meeres werden monatlich 300 T. gefördert], Polen, Schlesien, Croatien, Nevada, Mexico, Californien. — Neuerdings wird er billiger als in Italien und Spanien in Island gewonnen.

Der gediegene Schwefel ist zum Theil wenigstens vulkanischen Ursprungs. Er findet und bildet sich noch jetzt in den Solfataren bei Neapel (vulkanische Krater, die Schwefel, Schwefelwasserstoff-, Schwefligsäureanhydrid- und Wasser-

dämpfe ausstossen). Die Bildung hat möglicherweise nach der Gleichung $SO_2 + 2 H_2S = 2 S + 2 H_2O$ stattgefunden.

Fabrikation. Uebersicht. Das geförderte Schwefelerz wird 1) auf Rohschwefel (mit 90—96 Proc. Schwefel) durch Ausschmelzen verarbeitet. Da wo der Schwefel sehr fein zertheilt in anderem Gestein, z. B. im Mergel vorkommt, hat man ihn auch mit Erfolg (Galizien, Italien) durch Kohlenstoffsulfid ausgezogen. 2) Ein Theil des Rohschwefels wird zur Beseitigung der in ihm enthaltenen fremden Bestandtheile, namentlich des Arsens und Selens, durch Destillation gereinigt (Raffinirung). Die Gewinnung von Rohschwefel ist am ausgedehntesten in Sicilien, die Raffinirung vorzugsweise in und bei Marseille (16 Anstalten) im Betriebe.

Ausführung. 1) *Gewinnung von Rohschwefel.* Das Ausschmelzen geschieht in Sicilien fast allgemein noch in sehr roher Weise ähnlich der Holzmeilerverkohlung bei gleichzeitiger Theergewinnung (S. 69). Weil es dort sehr an Brennstoff fehlt, wird der kleinere Theil, ein Drittel bis zwei Fünftel des Schwefels zu Schwefligsäureanhydrid, (welches die Umgegend belästigt), verbrannt, um dadurch die Wärme zum Ausschmelzen des grösseren Theiles zu gewinnen. —

Man bringt das nicht besonders reiche Erz mit einer Unterlage von ausgebranntem Erz in 10 M. weite, 2,5 M. tiefe, halbrunde oder halbelliptische Gruben, welche mit Gyps oder Mauerwerk ausgekleidet sind und schüttet es dann noch zu einem Haufen von der Form eines abgestumpften Kegels auf (Calcarone). Derselbe wird vor dem Inbetriebsetzen mit einer Schicht von ausgebranntem Erz bedeckt. Zur Anlage der Calcarone wählt man ein stark abfallendes Erdreich, so dass von aussen eine Verbindung mit dem unteren Theile der Grube hergestellt werden kann. In dieser Richtung wird die Sohle zum Abfliessen des Schwefels geneigt angelegt und die Oeffnung darauf mit einer Gypsmauer verschlossen. Die Entzündung geschieht durch mit Schwefel getränkte Strohbündel, welche man brennend durch zu diesem Zweck beim Einfüllen des Erzes gelassene Canale einführt. Kleine Löcher, welche in die die untere Ausziehoffnung verschliessende Gypsmauer gebohrt sind, gestatten der Luft anfangs Zutritt. Nach einer Stunde werden alle Oeffnungen geschlossen und der Ofen sich selbst überlassen. Den dann im unteren Theile desselben sich ansammelnden Schwefel sticht man aus einem in der Gypsmauer eingebohrten Loche entweder alle 24 Stunden 2—3mal, oder einmal am Schluss des ganzen Brandes ab und lasst ihn in feuchte Formen aus Pappelholz, welche die Gestalt abgestumpfter Pyramiden besitzen und 50—60 Kg. fassen, einfliessen. Der Betrieb dauert je nach der Grösse des Calcarone 30—90 Tage. — Zum Ausschmelzen sehr reicher Erze werden viereckige, gemauerte Kammern von

2 M. Seite mit geneigtem Boden und gewölbter Verdachung, welche mit Ein- und Ausfüllöffnung versehen sind (Durand's Oefen), verwandt. Dieselben besitzen auch im unteren Theile der Vorderwand Oeffnungen zum Entzünden und Ausziehen. Der Betrieb dauert 24 Stunden. [Offene gusseiserne Kessel zum Ausschmelzen reicher Erze, wie sie häufig in Lehrbüchern beschrieben sind, haben sich nicht bewährt.] — 6 Proc. Mehrausbeute als der Calcarone, nämlich 21 Proc. liefert das Verfahren der Ausschmelzung mit gespanntem Wasserdampf. Aber der hohe Preis des Brennstoffs in Sicilien hat den Vorzug desselben noch in Frage gestellt. Das Erz wird auf kleine Wagen geladen, welche auf Schienen in grosse, horizontalliegende Cylinder von Eisenblech gefahren und hier mit Dampfdruck von 3—3,5 Atmosphären behandelt werden. Den ausgesaigerten Schwefel nimmt ein unter die Retorten geschobener Wagen auf.

2) Die *Raffinirung des Rohschwefels* besteht in der Destillation des letzteren.

Zwei in der Regel in einem Ofen nebeneinanderliegende Retorten (B. Fig. 25) empfangen den Rohschwefel aus einem Kessel (A), in welchem derselbe durch die abziehende Feuerung (a) geschmolzen wurde. Den Retorten giebt man neuerdings statt einer cylindrischen

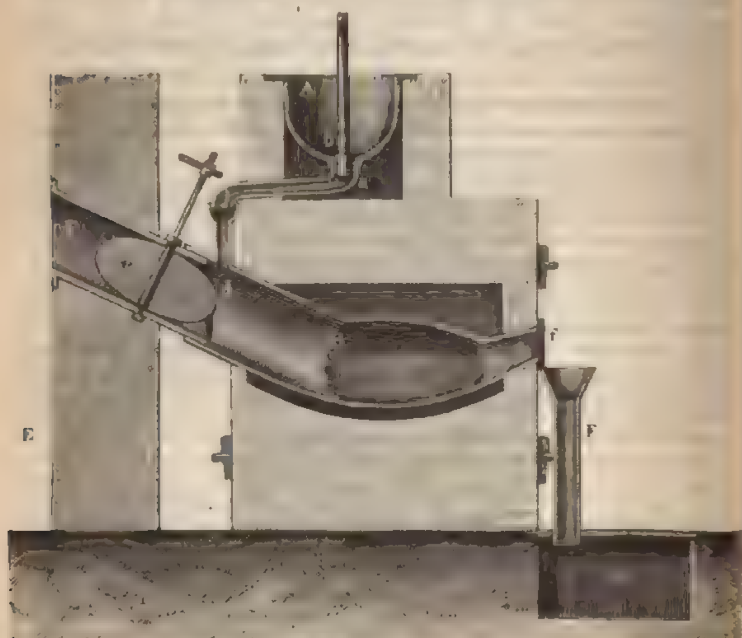


Fig. 25.

eine linsenförmige Gestalt B (Dujardin). Die Oberfläche, welche das Feuer zunächst berührt, wird auf diese Weise erheblich vergrössert und eine Verdichtung von Schwefel in den oberen Räumen vermieden. Man arbeitet dadurch weit billiger und rascher. Die Retorten werden abwechselnd (in jedesmal 4 Stunden) abdestillirt. Der Schwefeldampf gelangt aus ihnen durch d (Fig. 25) in eine grosse gemauerte Kammer, in der sich bei langsamem Betriebe, wobei die Temperatur in der Verdichtungskammer eine verhältnissmässig niedrige bleibt, Schwefelblumen bilden. Bei rascherer Arbeit, wenn man täglich nicht 2, sondern 6 Destillationen macht, steigt die Temperatur in der Kammer soweit, dass der Schwefel geschmolzen wird. Man lässt ihn durch einen conischen Verschluss gleich in die (Stangen-) Formen, welche sich in geeigneten Gestellen vor dem Öfen befinden, ausfliessen. Destillationsverlust: 10—20 Proc. — In Deutschland destillirt man den Rohschwefel (wenig) in einem knieförmig gebogenen, ungleichschenkligen, eisernen Rohre, welches während der Arbeit ganz geschlossen ist. Der Schwefel destillirt aus einem Schenkel in den anderen. Man führt, um ein recht reines Product zu bekommen, den Process nicht ganz bis zu Ende, sondern giebt den schwefelreichen Rückstand zur Erzeugung von Schwefligsäureanhydrid in die Schwefelsäurefabrikation.

2) Gewinnung von Schwefligsäureanhydrid und Sulfiten.

Erzeugnisse und Verwendung. Schwefligsäureanhydrid. Dasselbe wird entweder gleich als solches in Gasform verwandt, oder kommt, um leicht gehandhabt und fortgeschafft werden zu können, in Wasser, neuerdings auch in Glycerin gelöst (Ascolin), ferner in Gestalt von Mononatriumsulfit $SO_2.H.ONa$ (Leukogen) oder von Calciumsulfit ($SO_2.OCa, H_2O$) (billiger und haltbarer) in den Handel. Es wird beim Gebrauch aus den Salzen dann erforderlichenfalls durch Säuren in Freiheit gesetzt. Man verwendet Schwefligsäureanhydrid bezhw. seine Lösungen und Salze wegen der kräftig desoxydirenden Wirkung derselben, 1) als Bleichmittel für solche (stickstoffhaltige) Stoffe [wie Wolle], welche durch Chlor verändert werden. Schwefligsäureanhydrid wirkt in diesem Falle meistens nicht zerstörend, sondern verbindet sich mit dem zu bleichenden Farbstoff [eine dadurch gebleichte, rothe Rose wird in Berührung mit Schwefelsäure wieder roth]; 2) zum Conserviren von Wein, Hopfen, Nahrungsstoffen u. A.; 3) zur Fortnahme des bei der Chorbleiche überschüssig angewandten Chlors (als „Antichlor"): $Cl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + SO_2(OH)_2$, in der Papierfabrikation, beim Bleichen von Stroh, Wolle, Gespinnsten und Geweben. Man benutzt hierzu gewöhnlich

das Mononatriumsulfit ($SO_2 . H . ONa$). Dasselbe ist im Begriff, das bislang zu diesem Zwecke in ausgedehntester Weise verwandte Natriumhyposulfit zu verdrängen, weil bei der Anwendung dieses letzteren immer Schwefel in der Faser abgeschieden wird [$SO_2 . SNa . ONa + Cl_2 + H_2O = SO_2(ONa)_2 + S + 2HCl$], welcher sich später zu Schwefelsäure oxydirt und die Faser zerstört. — Schwefligsäureanhydrid wird benutzt 4) zum Ausziehen von Calciumphosphat aus Eisenerzen (z. B. bei Prag); 5) zum Desinficiren und als Feuerlöschmittel; 6) (in grösstem Umfange) zur Fabrikation der englischen Schwefelsäure (s. d.); zur Darstellung 7) von Natriumhyposulfit; 8) von Ammonsulfat aus Harn (das entstehende Ammonsulfit geht an der Luft nach und nach in Sulfat über) u. A.

Rohstoff. 1) Rohschwefel und Schwefelmetalle (Erze und Leche; Hauptrohstoff), 2) Braunstein und Schwefel, [3) Schwefelsäure und Kupfer bzhgsw. Kohle].

Fabrikation. *Schwefligsäureanhydrid wird gewonnen* 1) (in grösstem Umfange, für die Schwefelsäurefabrikation) durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Schwefelmetallen s. Schwefelsäurefabrikation; 2) (mitunter) als Nebenproduct, z. B. bei der Goldscheidung durch Affination; 3) in geringerem Umfange, aber überall da, wo man, wie z. B. zur Herstellung von Nahrungsmittelconserven, ganz reines Product haben muss, durch Erhitzen von Schwefel und Braunstein: $S + 2MnO_2 = SO_2 + 2MnO$ oder $S_2 + MnO_2 = SO_2 + MnS$; selten 4) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer oder Kohle: $Cu + 2SO_2(OH)_2 = SO_2 + SO_2 . O_2Cu + 2H_2O$; $C + 2SO_2(OH)_2 = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$. — Das gasförmige Schwefligsäureanhydrid nimmt man, falls es nicht unmittelbar (wie in der Schwefelsäurefabrikation) verbraucht werden soll, *zur Darstellung von schwefliger Säure* in Wasser, *von Ascolin* in Glycerin, *von Calciumsulfit* in Kalkmilch, *von Mononatriumsulfit* in einer Sodalösung auf. In den beiden letzten Fällen krystallisiren die Salze aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten.

3) Gewinnung von englischer Schwefelsäure.*)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: Englische Schwefelsäure. Dieselbe kommt 1) als reine concentrirte Säure $SO_2(OH)_2$, $^1/_2 H_2O$. Volgw. 1,82 — 1,83; 66° B., 2) als verdünnte oder sog. Kammersäure, Volgw. 1,5—1,75; 50—60° B., verunreinigt durch Arsen, Stickstoffsauerstoffverbindungen, Blei, Eisen, Spuren von Selen und Thallium in den Handel. — [Rauchende Schwefelsäure s. b. Vitriolöl.] — Die Schwefelsäure ist als Hülfsstoff von grundlegender Bedeutung für die Mehrzahl der chemischen Fabrikationen, so dass aus dem Schwefelsäureverbrauch einer Gegend auf den Umfang der chemischen Industrie in dieser geschlossen werden kann. Die Schwefelsäure wird in grösster Menge verwandt: 1) Als stärkste Säure zur Darstellung von fast allen anderen Säuren, namentlich von Salzsäure (zu Chlorkalk), Salpetersäure (zu Anilin, Nitroglycerin etc.), Phosphorsäure (Superphosphaten), Fettsäuren (zu Kerzen und Seife); mittelbar, durch Benutzung für die Fabrikation von Natrium- und Kaliumsulfat, zur Darstellung von Soda [dazu wird einhalb bis dreiviertel aller Schwefelsäure verbraucht] und von Pottasche (aus Kaliumchlorid). 2) Als Lösungsmittel in der Metallurgie (namentlich Silber- und Goldgewinnung). 3) Zur Zerstörung kohlenstoffhaltiger (organischer) Verunreinigungen in der Paraffin-, Oel- und Fettindustrie. 4) Zur Gewinnung der meisten schwefelsauren Salze, z. B. des Ammonsulfates, des Bariumsulfates (Blanc fixe). Ausserdem zu so vielen anderen Zwecken, dass dieselben kaum alle genannt werden können. Für die Verwendung in der Soda-, Pottasche-, Superphosphat- und anderer Fabrikation benutzt man Kammersäure. **Nebenproducte** häufig: Kiesabbrände (s. Metallurgie), Mononatriumsulfat, Auripigment As_2S_3 Eisenvitriol u. A.

Statistik. 1875 wurden ungefähr 882500 T. Schwefelsäure (66° B.) gewonnen. Davon lieferte Grossbritannien $^5/_8$, Frankreich etwa $^1/_6$, das deutsche Reich $^1/_8$, Oestreich-Ungarn $^1/_{20}$, Belgien $^1/_{30}$. — In Preussen betrug die Gewinnung 1873 31504 T. (aus Schwefelmetallen). Davon lieferte die Provinz Schlesien $^1/_3$—$^1/_2$, Sachsen und Hannover je $^1/_4$.

*) Ausführlich in Hasenclevers Abhandlung im Hofmann'schen Berichte uber die Entwickelung u. s. w.

Rohstoff. 1) Schwefel oder Schwefelmetalle, welche beim Rösten Schwefligsäureanhydrid liefern (Erze, Hüttenproducte, Lamingsche Masse, s. u.); 2) Salpetersäure bezhsgw. Salpeter.

Fabrikation. Uebersicht und Theorie. Zur Darstellung von Schwefelsäure wird 1) Schwefligsäureanhydrid (SO_2) erzeugt und zwar entweder durch Verbrennen von Schwefel ($S + O_2 = SO_2$) oder durch Rösten von Schwefelmetallen: Erzen und Hüttenproducten (Schwefelkies FeS_2, Zinkblende ZnS, Bleistein PbS_n, Kupferstein CuS_n, Lamingsche Masse FeS_n, z. B. $2\,FeS_2 + O_{11} = 4\,SO_2 + Fe_2O_3$). 2) Das Schwefligsäureanhydrid wird in grossen Räumen aus Blei durch Vermittlung von Salpetersäure, Wasserdampf und Luft zu Schwefelsäure oxydirt: a) $SO_2 + NO_2OH + H_2O = SO_2(OH)_2 + NO.OH$ (wahrscheinlich), b) $SO_2 + 2\,NO.OH = SO_2(OH)_2 + 2\,NO$. Stickoxyd ($NO$) geht in Berührung mit Wasserdampf und atmosphärischer Luft wieder in Stickstoffsauerstoffverbindungen über, welche wie Salpetersäure selbst unter steter Rückbildung von Stickoxyd Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure verwandeln, sodass Stickoxyd unausgesetzt bei Gegenwart von Wasser und Luft atmosphärischen Sauerstoff an Schwefligsäureanhydrid zur Schwefelsäurebildung überträgt: c) $2\,NO + H_2O + O$ (atmosphärischer) $= 2\,NO.OH$, d) $2\,NO.OH + SO_2 = SO_2(OH)_2 + NO$. Dieselbe Menge von Salpetersäure vermag somit (darin liegt die Bedeutung des Verfahrens) theoretisch unendliche Mengen von Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure überzuführen.

Ob das wirksame Oxydationsproduct des Stickoxyds α) salpetrige Säure $NO.OH$ (Hasenclever) oder β) Untersalpetersäure NO_2 (Winkler: $SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_2(OH)_2 + NO$) oder γ) Salpetersäure NO_2OH (Peligot: $3\,SO_2 + 2\,NO_2.OH + 2\,H_2O = 3\,SO_2(OH)_2 + 2\,NO$) ist, hat trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht entschieden werden können. Für α) spricht die Bildung von salpetriger Säure $NO.OH$ (und nicht Untersalpetersäure und Salpetersäure), wenn Stickoxyd und selbst überschüssiger Sauerstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure in Berührung sind. Die Oxydation durch Untersalpetersäure ist überhaupt theoretisch unwahrscheinlich.

Einen fortwährenden Verlust von Salpetersäure (2—3 Proc.) veranlasst dennoch einmal der den Reactionsraum in grosser Menge unthätig durchlaufende Stickstoff (er entführt demselben wirksame Stickstoffsauerstoffverbindungen), ferner etwa zu heisses und zu concentrirtes Schwefligsäureanhydrid.

welches, wenn die gebildete Schwefelsäure noch schwach ist, tiefergehende Zersetzungen der Stickstoffsauerstoffverbindungen zu unwirksamem Stickoxydul und Stickstoff bewirkt. Der erstgenannte Verlust wird herabgedrückt (die Hälfte der verbrauchten Salpetersäure erspart) durch Behandlung der entweichenden Gase mit starker Schwefelsäure (Gay-Lussac-Apparat s. u.), weil sich diese mit salpetriger Säure zu einer der Formel der Bleikammerkrystalle $SO_2.NO_2.OH$ entsprechenden Verbindung vereinigt und weil Schwefelsäure Untersalpetersäure und Salpetersäure löst (nitrose Säure), und dieselben alle beim Verdünnen oder Erwärmen wieder entbindet. Man benutzt dazu die Wärme des den Röstofen verlassenden Schwefligsäureanhydrids (Gloverapparat s. u.). [Neuerdings wird in einigen Fabriken wieder das ursprüngliche Verfahren angewandt, die nitrose Säure mit Wasser zu mischen und so in die Oxydationsräume (Bleikammern, s. u.) zurückzuführen, weil durch die hohe Temperatur im Gloverthurm viel Stickstoffsauerstoffverbindungen zerlegt werden sollen; um so mehr, je höher dieselbe ist.]

Versuche, Schwefligsäureanhydrid einfach, z. B. in 100° warme verdunnte Salpetersaure zu leiten und die entweichenden Stickstoffsauerstoffverbindungen wie unten zu regeneriren (Persoz) haben sich nicht bewahrt. Andere Mittel, das Schwefligsäureanhydrid zu oxydiren (Chlor, atmosphärische Luft allein) haben sich gleichfalls als praktisch unbrauchbar erwiesen.

3) Die so gewonnene verdünnte Säure (Kammersäure) wird von a) Arsen (aus dem Schwefel oder den Schwefelmetallen) und b) Stickstoffsauerstoffverbindungen aus den Bleikammern gereinigt. [Das erstere kann man, falls es nicht entfernt war, in dem aus den Sodarückständen (s. d.) regenerirten Schwefel wieder finden.] a) Das Arsen (als arsenige- und Arsensäure in der Schwefelsäure) beseitigt man meistens durch Schwefelwasserstoff. Zweckmässige Anlage von Flugstaubkammern hinter den Schwefel- oder Roströfen gestattet den Arsengehalt der Säure von vornherein bedeutend herabzudrücken. Vollständig (aber im Grossen nicht ausführbar) gelingt die Trennung von Arsen nur durch Destillation, nachdem vorher die arsenige Säure, weil sie mit überdestilliren würde, zu Arsensäure oxydirt ist. b) Die Stickstoffsauerstoffverbindungen werden durch Ammonsulfat oder durch Oxalsäure entfernt, z. B. $SO_2.OH.ONH_4 + NO.OH = SO_2(OH)_2 + 2N + 2H_2O$ oder $3[C_2O_2(OH)_2] + 2NO.OH$

$= 2N + 4H_2O + 6CO_2$. — 4) Die gereinigte Kammersäure wird bis auf 60° B. (1,71 Volgew.) concentrirt. Dies geschieht in Bleigefässen a) mit directer (ober- oder unterschlägiger) Feuerung, b) durch überhitzten Wasserdampf, c) (am vortheilhaftesten) durch die Wärme des dem Schwefel- oder Röstofen entströmenden Schwefligsäureanhydrids (häufig gleichzeitig mit der Entbindung der Nitrogase). 5) Zur Darstellung von concentrirter Säure (66° B., 1,84 Volgew.) wird die 60grädige „Pfannensäure" mit directer Feuerung in Gefässen aus Platin oder Glas, da nur diese der Säure widerstehen, weiter eingedampft. Dabei destillirt eine schwache, mit der Concentration stärker werdende Säure ab. (S. nebenstehende Tabelle).

Ausführung. (Fig. 26). 1) *Darstellung von Schwefligsäureanhydrid* a) aus sicilianischem Schwefel; dieselbe ist seit der Preissteigerung durch Monopol (1838) beschränkt. Der Schwefel wird in niedrigen Oefen (ohne Rost), A' entzündet und brennt dann von selbst fort. b) Aus Schwefelmetallen. Die Darstellung ist billiger, aber schwieriger als die aus Schwefel und liefert ein weniger reines Product. Die Röstung erfordert mehr Luft und führt daher mehr Stickstoff in die Bleikammern, welche darum geräumiger sein und mehr Salpetersäure empfangen müssen. Die Verwendung von Schwefelkies ist vortheilhafter geworden (in England in den letzten Jahren vervierfacht) durch Verarbeitung der Rückstände (Abbrände) auf die in denselben enthaltenen Metalle, Kupfer (Silber, Gold), Eisen (s. Metallurgie). [England verarbeitet Pyrite von Spanien, Portugal und Norwegen; Frankreich aus der Nähe von Lyon, Deutschland namentlich von Siegen (1/5 der von England verbrauchten Menge)]. Der Schwefel der Hüttenproducte (Zinkblende, Bleistein, Kupferstein), ferner der Laming'schen Masse, wird seit Erfindung von Ofenconstructionen, welche pulverförmiges Material bequem abzurösten gestatten, immer mehr ausgebeutet.

Man benutzt zur Abröstung von Erz in Stückform meistens Kilns A'' Fig. 26 (s. Metallurgie), zu der von Feinkies die Oefen von Gerstenhöfer, s. d., Perret, Hasenclever und Helbig, A Fig. 26, und Walter (s. Metallurgie). Die Laming'sche Masse wird auf Thonplatten oder in Oefen mit engen Roststaben geröstet. In der Fabrik von Kunheim in Berlin röstet man sie in flachgewölbten, mit sieben Etagen versehenen Oefen, ohne Anwendung von Brennstoff. Die Fortschaffung von Etage zu Etage macht aber viel Arbeit. — Die





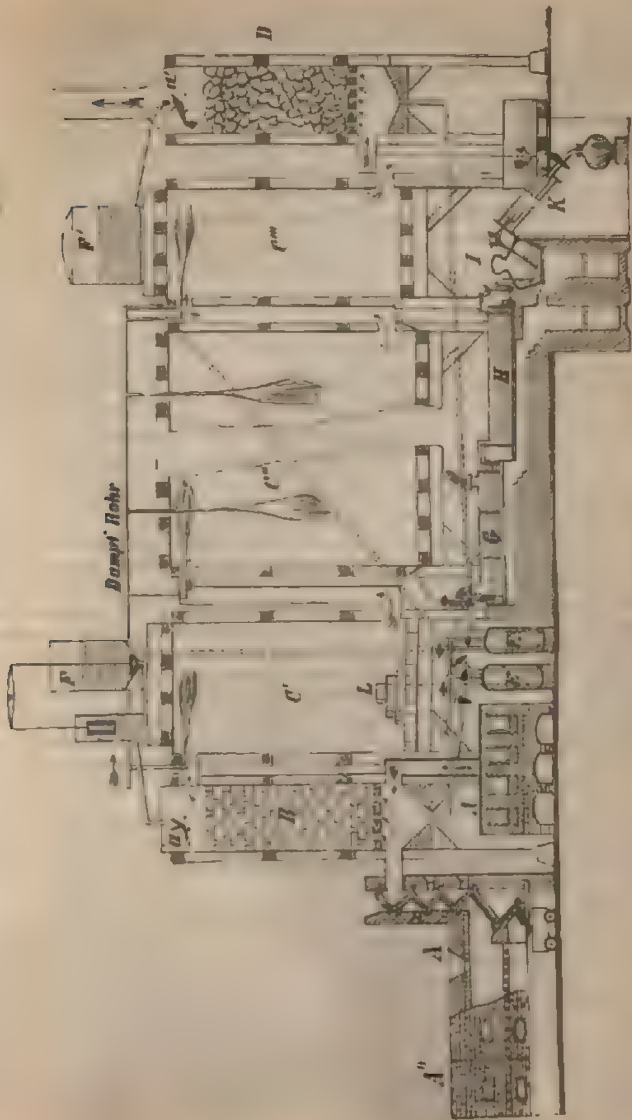


Fig. 38.

Abbrande gehen entweder in den hüttenmannischen Betrieb oder werden auf Eisenvitriol oder andere Praparate verarbeitet. [Die von Meggen stammenden, zinkreichen Abbrande laugt man z. B mit 40° C. warmem Wasser aus, versetzt die Lauge mit Kochsalz (auf 1 Mol. Zinksulfat 1 Mol. Natriumchlorid), dabei wird Binatriumsulfat gebildet und abgeschieden. Beim Eindampfen auf 54° B. gewinnt man erst Glaubersalz und Eisenvitriol, zuletzt Zinkchlorid. Der Rückstand geht in den Hochofenbetrieb, oder wird geschlemmt und gegluht, liefert dann Eisenmennige zum Poliren.

Das Schwefligsäureanhydrid passirt vor dem Eintritt in die Bleikammern zum Absetzen von Flugstaub (Selen, Thallium, Arsen) und zur Abkühlung mehrere Kammern. Die Wärme dieser letzteren wird neuerdings zum **Eindampfen von Kammersäure** (s. u.) und zur **Entbindung der Stickstoffsauerstoffverbindungen** (**Nitrogase**) aus der sog. nitrosen Säure verwerthet, indem man das Schwefligsäureanhydrid in einem (4—8 M. hohen, 6—10 M. Grundfläche besitzenden) Koksthurm (Gloverthurm) B emporsteigen lässt und ihm die durch ein Montejus E gehobenen, durch einen Vertheilungsapparat a vertheilte Kammersäure und nitrose Säure hinab entgegenführt.

Der Koksthurm ist zur Schonung aus solchem Material aufgeführt und mit solchem (Ziegelstein) gefullt, welches concentrirter und heisser Saure widersteht. — Die nitrose Saure, so (im Gloverthurm) zur Aufnahme von Stickstoffsauerstoffverbindungen wieder empfänglich gemacht, wird durch ein Montejus E' nach dem Gay-Lussac-Thurm (D) befordert und befindet sich auf diese Weise in fortwahrendem Kreislauf zwischen diesem und jenem (siehe die Tabelle). — Viele nur Kammersaure darstellende Fabriken, welche daher keinen Gay-Lussac-Apparat besassen und die Stickstoffsauerstoffverbindungen verloren geben mussten, arbeiten neuerdings zur Wiedergewinnung der letzteren mit einem kleinen Gloverthurm.

2) *Oxydation des Schwefligsäureanhydrids.* Dasselbe gelangt, begleitet von den Stickstoff-sauerstoffverbindungen, welche es im Gloverthurm in Freiheit setzte, und dem Wasserdampf von der Concentration der Kammersäure daselbst in die Bleikammern.

Diese stellen 10 M. hohe, ebenso breite und tiefe, mit Zwischenwänden in der Art versehenen Räume C' C'' C''' dar, dass die Gase, behufs inniger Mischung, hin und her streichen müssen. Haufig sind zu diesem Zwecke mehrere Kammern vorhanden. Schwefelsaureproduction und Kammervolum sind einander proportional. — Durch Kupfer, Zinn (nicht aber durch Wismuth) verunreinigtes Blei ist weniger angreifbar als reines. Ein Ersatz des Bleies durch billigeren, weniger angreifbaren Stoff (wie Kautschuck, Glas u. A.) ist bislang durch die Schwierigkeit, die einzelnen Platten dicht zu verbinden (Blei ist bequem lothbar) unmoglich ge-

wesen. Die Kammer-Temperatur muss 40—44° (darf nicht über 60°) betragen. — Das theoretisch günstigste Mischungsverhältniss der Gase ist bei Verwendung von Schwefel 10,65 Vol. Proc. Schwefligsäureanhydrid, 10,35 Vol. Proc. Sauerstoff, 79,00 Proc. Stickstoff, bei der Verwendung von Schwefelkies: 8,80 Proc. Schwefligsäureanhydrid, 9,60 Proc. Sauerstoff, 81,60 Proc. Stickstoff. — Den **Wasserdampf** liefert ein Dampfkessel; falls ein Gloverthurm vorhanden ist zum Theil dieser. Ist letzteres nicht der Fall, so verwendet man neuerdings zur Ersparung der Verdampfungskosten pulverisirtes Wasser, welches durch einen dem Rafraichisseur ähnlichen Apparat erzeugt wird. Dadurch soll für Fabriken, welche mit einem Gloverthurm arbeiten, eine Ersparniss von ein Drittel an Brennstoff, für Fabriken, welche keinen Glover- und keinen Gay-Lussac-Apparat besitzen, eine solche von zwei Drittel, ausserdem eine Verminderung des Kiesverbrauchs um $6\frac{1}{2}$ Proc., des Salpeterverbrauchs um $14\frac{3}{4}$ Proc. erreicht werden. Mangel an Wasser bewirkt Bildung der Bleikammerkrystalle ($SO_2 . NO_2 . OH$). — Die **Salpetersäure** wirkt am besten, wenn sie von Cascaden L in die Kammern herabfliesst. Mitunter (früher allgemein) wird sie aus Chilisalpeter und Schwefelsäure in Töpfen, welche in die Schwefel- oder Kiesöfen eingestellt sind, entwickelt. Sie gelangt dann besser vertheilt (als Dampf) in die Kammern, schädigt aber die Oefen, Röhren, Kammern und Canäle, die sie vorher durchzieht. Die Berührung von starker (nicht unter 1,7 Vol. Gew. betragender) Schwefelsäure mit Salpetersäure an dem Orte der Reaction verhindert, weil erstere die Stickstoffsauerstoffverbindungen absorbirt, die tiefergehende Zersetzung der letzteren zu nicht regenerirbarem Stickoxydul und Stickstoff. Dadurch wird 1 Proc. vom Schwefel an Salpetersäure erspart. In England wird die Salpetersäure aus fest eingemauerten, halbcylinderförmigen Trögen von Gusseisen entwickelt. Die Erwärmung der letzteren geschieht durch die heissen Gase aus den Kilns A (S. 13), welche vor ihrem Eintritt in die Bleikammer oder den Gloverthurm die Tröge umspielen.

Zur **Absorption der aus den Bleikammern fortgeführten Stickstoffsauerstoffverbindungen (Nitrogase)** wird denselben starke (62—64° B.) Schwefelsäure in einem (10 M. hohen) aus Sandstein aufgeführten, mit Blei ausgekleideten Koksthurm (Gay-Lussac) D (seltener in Woulf'schen Flaschen) entgegengeführt. Die Schwefelsäure nimmt dabei um $3\frac{1}{2}$ Proc. an Gewicht zu, wird nun durch ein Montejus E auf den Gloverthurm B gehoben, um im Laufe durch diesen von den Stickstoffsauerstoffverbindungen befreit und für die Wiederaufnahme derselben von Neuem empfänglich gemacht zu werden. — Die Zerlegung der nitrosen Säure durch Wasserdampf in der sog. Kochtrommel oder innerhalb der Bleikammern ist unvollständiger.

3) *Reinigung der Kammersäure* a) von **Arsen** durch Schwefelwasserstoff geschieht in Frankreich durch unmittelbar in die Schwefelsäure eingefügtes Bariumsulfid. Dabei wird nebenbei Bariumsulfat (Blanc fixe) gewonnen. In Deutschland entwickelt man wie im Laboratorium das Schwefel-

wasserstoffgas aus Schwefelsäure und Eisensulfid. Die Rückstände werden durch Neutralisation mit Eisenabfällen, Concentration und Krystallisation auf Vitriol verarbeitet. Die Ausfüllung des Arsentrisulfids (As_2S_3) geschieht am zweckmässigsten (aber noch wenig) nach Gerstenhöfer in einem seinem Röstofen (s. Metallurgie) ähnlichen, mit Prismen (die breite Seite nach unten gekehrt) ausgesetzten, mit Blei ausgekleideten Thurm, in dem die Säure herabsickert, Schwefelwasserstoff ihr entgegen steigt und letzteres so vollständig ausgenützt wird. Das Arsentrisulfid wird zur leichteren späteren Handhabung im Vacuo filtrirt und verdichtet:

In Freiberg erschmilzt man nach Gerstenhöfers Angabe für die Schwefelwasserstoffentwickelung eigens einen Stein (s. Metallurgie), wodurch zugleich eine Concentration und nachher bei der Vitriolerzeugung eine Gewinnung von Silber aus dem angewandten Erz erreicht wird. Der Entwickler von Schwefelwasserstoff ist mit einem Gefässe verbunden, in das, sobald die Gasbildung zu heftig wird, die Säure selbstthätig zurücksteigt, um erst bei langsamerer Entwickelung wiederzukehren. Dieser Apparat besitzt einen auf Chamottesteinen ruhenden Siebdoppelboden. Man verwendet als Entwickelungssäure anfangs das bei der Reinigung des Arsentrisulfids gewonnene Waschwasser, dann schwache Säure, zuletzt solche von 40° B. In den Entwickler münden Dampfrohre, welche gestatten, etwa gebildete Vitriolkrystalle gleich wieder zu lösen. Der „Fallthurm“ ist mit 24 Reihen von dachförmig gebogenen Bleiblechen ausgesetzt, dieselben sind an dem herabhängenden Rande ausgezackt, damit die Schwefelsäure in Tropfen auf das nächste Blech herabfalle und dadurch staubförmig zertheilt werde. Die Filtrirkasten stehen mit einem Vacuo in Verbindung. Die Filtrirschicht besteht (von unten der Reihe nach) aus 1) Chamotte, 2) Quarz, 3) einem Bleisieb, 4) gepulverten Arsentrisulfidabfällen. Alle 2—3 Wochen wird das Arsentrisulfid herausgenommen.

Weitere Verbreitung, als es bisher besitzt, scheint das sehr einfache und in der Praxis bewährte Verfahren der Reinigung mittelst Natriumhyposulfit zu verdienen:

$As_2O_3 + 3SO_2.ONa.SNa = As_2S_3 + 3SO_2.ONa.ONa$

Das dabei in die Schwefelsäure gelangende Natriumsulfat (0,3 — 0,4 Proc.) ist für die meisten Verwendungen derselben unschädlich, kann übrigens auch (nach Wagner) durch die Ersetzung des Natriumhyposulfits durch das Bariumsalz vermieden werden:

Kammersäure von 50° B. wird in einem Bleibehalter auf 70—80° C. erwärmt und mit der ungefähr erforderlichen Menge von Natriumhyposulfit (als Pulver oder in wässriger Lösung) versetzt. Das Arsentrisulfid scheidet sich in gelben, auf der Säure schwimmenden Flocken ab und bleibt beim Abziehen der ersteren im Ge-

fasse zurück. Erst nach Reinigung einer grösseren Menge von Schwefelsaure wird es entfernt, gewaschen u. s. w. [Der Gehalt einer Saure von 0,098 Proc. wurde auf 0,004 Proc. durch dieses Verfahren herabgedruckt.]

b) Die Reinigung von Stickstoffsauerstoffverbindungen findet während der ersten Concentration statt.

4) *Concentration der gereinigten Säure auf* 60° *B.* (1,75 *Volgew.*).

a) Durch directe Feuerung; das Verfahren ist billig, aber mit der Gefahr zu hoher Erhitzung, in Folge dessen Verflüchtigung von Saure und Schädigung der Pfannen verbunden. — Die länglich viereckigen Bleipfannen G, H stehen terassenförmig angeordnet entweder auf von der Flamme beruhrten, eisernen Platten (unterschlagige Feuerung) — stets gefullte, bleierne Heber vermitteln, sobald sie eingesenkt werden, den Uebertritt aus einer Pfanne in die nachst tiefere — oder die Flamme schlagt uber den doppelwandigen, fortwahrend mit Wasser gekuhlten Rand der Pfanne hinweg (oberschlagige Feuerung), wird dadurch am vollstandigsten ausgenutzt, fuhrt aber leicht Flugstaub u. dergl. in die Saure hinein. — b) Durch überhitzten Wasserdampf. Der niedrigen Temperatur wegen verdampft keine Saure, die Gefasse werden mehr geschont, das Verfahren ist reinlich und billig. — Ein in der tieferen, mit Blei ausgekleideten Verdampfungsbutte liegendes Schlangenrohr communicirt auf beiden Seiten mit dem tiefer gelegenen Dampfkessel, damit alles verdichtete Wasser in ihn zurückfliesse, sodass von dem Dampfkessel gewissermassen ein Stuck in die Butte hinein gelegt ist. Die abfliessende, heisse, concentrirte Säure wärmt auf ihrem Wege durch ein Schlangenrohr die neu zu concentrirende vor. — c) (in der allgemeinen Einführung begriffen) Durch die von dem Schwefligsaureanhydrid aus dessen Entwickelungsofen fortgeführte Wärme (vortheilhaftestes Verfahren). Das Schwefligsaureanhydrid muss doch gekühlt werden; etwa verdampfte Saure gelangt wieder in die Bleikammern, der erreichte Concentrationsgrad ist ein hoherer, ein Theil des für die Bleikammern erforderlichen Wasserdampfes wird nebenbei gewonnen. Uebelstande: Es gelangt leicht Flugstaub in die Saure und macht dieselbe für einige Verwendungen (z. B. zu Sulfat für die Glasfabrikation) untauglich. — Fruher stellte man die Pfannen auf die Schwefel- oder Kiesöfen, dann, um das häufige Eindringen der Saure in letztere zu vermeiden, neben diese auf die Abzugskanäle des Schwefligsaureanhydrids. Jetzt werden Saure und Schwefligsaureanhydrid in dem Gloverthurm in unmittelbare Beruhrung gebracht (s. Tabelle). [De Hemptinne hat neuerdings vorgeschlagen, die Saureconcentration auf 60° B. statt im Gloverapparat in sog. Fieldschen Röhren vorzunehmen, d. s. doppelwandige Rohren von Blei, welche aus einer Bleipfanne in den Raum herabhangen, den die heissen Röstgase zu durchziehen haben.]

5) *Concentration der Säure von* 60° *B.* (1,75 *Volgew.*) *auf* 66° *B.* (1,84 *Volgew.*). Dieselbe geschieht entweder in

in Sand eingebetteten Glasretorten, welche in einem Galeerenofen liegen oder, bequemer aber theurer (1000 Kg. in Glas eingedampft kosten an Gefässen 0,75 M., in Platin an Abnutzung 1,79 M.) in geräumigen zur Entweichung der während der Concentration abdestillirenden schwachen Säure mit einer Verdichtungs- und Abzugseinrichtung versehenen Platinkesseln (I Fig. 26).

Die concentrirte Säure (man erkennt deren Stärke an der Stärke der abdestillirenden) wird, um den Kessel gleich wieder benutzen zu können, noch heiss durch einen mit Kühleinrichtung versehenen Platinheber K abgezogen. Der letztere reicht, um die concentrirteste resp. schwerste Säure zu gewinnen, bis an die tiefste Stelle des Kessels. Um für gewöhnlich, zur Schonung des letzteren vor Ueberhitzung, eine vollständige Entleerung desselben unmöglich zu machen, befindet sich an dem eintauchenden Schenkel des Hebers in der Höhe der Feuerzüge eine kleine, durch ein enges Röhrchen mit der äusseren Luft communicirende Oeffnung. Dieselbe kann verschlossen werden, wenn man (z. B. zur Reinigung) vollständig entleeren will. Die Berührung der Kesselwände mit Kohlenwasserstoffen aus der Flamme wird zur Verhütung der Bildung von „mürbem" Kohlenstoffplatin sorgfältig vermieden.

Der theure Platinkessel (ein in 24 Stunden 25 T. Säure von 66° B. liefernder kostet 24000 M.), dessen Beseitigung man bisher vergebens erstrebt hat, wird neuerdings, wie es scheint, verdrängt durch eine nur halb so kostspielige und weit weniger Brennstoff verzehrende Einrichtung (Faure und Kessler): Die Abdampfung geschieht hier in flachen Platinschalen von 70 Cm. Durchmesser, in denen die Säure nur 10 Cm. hoch steht. Jede Schale ist überwölbt von einer Glocke aus Blei, die zur Kühlung zwei Wandungen besitzt, zwischen denen Wasser umläuft. Die Bleiglocke taucht in eine Bleirinne, in diese sickert diejenige schwache Säure hinab, welche durch die kühlenden Wände der Glocke verdichtet wurde. Sie bildet so einen hydraulischen Verschluss für die aus der Pfanne sich entwickelnden Dämpfe. Der Wasserdampf, welcher in der Glocke nicht verdichtet wird, gelangt aus dem obern Theile derselben in die Bleikammern und gestattet dadurch eine Ersparniss an Brennstoff für die besondere Erzeugung von jenem. Die concentrirte Säure wird durch einen Kühlapparat aus der Pfanne abgezogen, während die verdichtete schwache (in der Bleirinne angesammelte) einen Probirapparat durchfliesst, in welchem ihre Stärke (zum Rückschluss auf die Stärke der verdampften) gemessen wird.

Chemisch reine und concentrirte Säure wird gewonnen durch Destillation von Handelssäure in Glasretorten über Substanzen, die die Verunreinigungen festhalten (z. B. Silbersulfat).

Chemische Aufsicht. Rohstoff, Zwischenproduct, Endproduct und Abfall unterliegen einer unausgesetzten, den Betrieb regelnden Prüfung, womöglich in solcher Form, dass

dieselbe von Arbeitern ausgeführt werden kann. **Rohstoff.** Der Schwefelgehalt der *Kiese* wird am besten (nach Kolb) durch Zusammenschmelzen von 1 Gr. Erz mit 5 Gr. Soda und 5 Gr. Kupferoxyd, Auslaugen der Masse, Bestimmung des Sodaüberschusses im Filtrate maassanalytisch ermittelt. — In Freiberg wird 1 Gr. Erz mit dem Sechsfachen eines Gemenges gleicher Theile Soda und Salpeter zusammengeschmolzen und aus der angesäuerten Lösung die Schwefelsäure maassanalytisch durch Bariumchlorid bestimmt. **Betrieb.** Der Gehalt der *Röstgase* an Schwefligsäureanhydrid wird (nach Reich) dadurch ermittelt, dass man die Menge von Gas misst, welche zur Entfärbung einer titrirten, mit Stärke versetzten und dadurch blaugefärbten Lösung von Jod in Jodkalium erforderlich ist. Von der *Kammersäure* kann man durch kleine an der Aussenseite der Bleikammern angebrachte Hähne jederzeit Probe nehmen. Der Gehalt in dieser an Schwefelsäure wird durch das spec. Gewicht, der an Schwefligsäureanhydrid wie bei der Prüfung der Röstgase, der an Salpetersäure durch die zur Entfärbung einer bestimmten Indigolösung erforderliche Menge ermittelt. — Die aus dem Gay-Lussac-Apparat *entweichenden Gase* beobachtet man durch ein Fensterchen auf ihre mehr oder weniger gelbe bis rothbraune Farbe und damit auf ihren Gehalt an nutzbaren Stickstoffsauerstoffverbindungen. Der Gehalt der ersteren an Sauerstoff (2—6 Proc., schwankend) ist bequem mit Pyrogallol gasometrisch bestimmbar. — Die sog. *nitrose Säure* (Nitrose) wird nach Gerstenhöfer mit Kaliumbichromatlösung auf ihren Gehalt untersucht. **Erzeugniss.** Die Stärke der *Schwefelsäure* bestimmt man durch Ermittelung des spec. Gew., ihr Gehalt an Verunreinigungen wird in gewöhnlicher Weise festgestellt.

In Vorschlag gebrachte Verfahren zur einfacheren Gewinnung von Schwefelsäure. Die nächstliegende Gewinnung von Schwefelsäure aus dem in grösster Menge vorhandenen Rohstoff: Gyps ist auf unmittelbarem Wege nicht möglich, auf mittelbarem unwirthschaftlich. Behandelt man Gyps mit Bleichlorid, so entsteht Calciumchlorid und Bleisulfat. 1) $SO_2 . O_2Ca + PbCl_2 = SO_2 . O_2Pb + CaCl_2$. Dieses giebt mit Salzsäure behandelt wieder Bleichlorid, daneben Schwefelsäure. 2) $SO_2 . O_2Pb + 2 HCl = PbCl_2 + SO_2(OH)_2$. Die Schwefelsäure wird concentrirt, das Bleichlorid tritt nach 1) von Neuem mit weiteren Mengen Gyps in

Umsetzung. — Ebenso unwirthschaftlich ist die directe Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure in Gestalt von Bleisulfid durch atmosphärischen Sauerstoff. 1) $PbS + O_4$ (geröstet) $= SO_2 . O_2 Pb$. 2) $SO_2 . O_2 Pb + H_2S = PbS + SO_2(OH)_2$. Die Schwefelsäure wird concentrirt, das Bleisulfid nach 1) von Neuem geröstet.

4) Gewinnung von Salpetersäure.*)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Salpetersäure. Dieselbe kommt 1) als rohe Säure a) mit 55—60 Proc. $NO_2 . OH$ (Volumgew. 1,35—1,38, 40° B.) als einfaches Scheidewasser, b) mit 65—70 Proc. $NO_2 . OH$ (Volumgew. 1,4—1,42, 43° B.), als doppeltes Scheidewasser, 2) mit 30 Proc. $NO_2 . OH$ (Volumgew. 1,185, 22° B.) und frei von anderen Bestandtheilen als reine Salpetersäure, 3) als rothe rauchende Salpetersäure $NO_2 . OH . NO_2$ in den Handel. [Die rothe rauchende Säure ist nicht, wie verschiedentlich angegeben ist, selbstentzündlich.]

Grade nach Baumé	Dichte	100 Theile Säure enthalten bei 0° C. Theile $NO_2 . OH$	100 Theile Säure enthalten bei 15° C. $NO_2 . OH$
6	1,044	6,7	7,6
7	1,052	8,0	9,0
9	1,067	10,2	11,4
10	1,075	11,4	12,7
15	1,116	17,6	19,4
20	1,161	24,2	26,3
25	1,210	31,4	33,8
30	1,261	39,1	41,5
35	1,321	48,0	50,7
40	1,384	58,4	61,7
45	1,454	72,2	78,4
46	1,470	76,1	83,0
47	1,485	80,2	87,1

Salpetersäure von 1,52 siedet bei 86°
" " 1,50 " " 99°
" " 1,45 " " 115°
" " 1,42 " " 123°
" " 1,40 " " 119°
" " 1,35 " " 117°
" " 1,30 " " 113°
" " 1,20 " " 108°
" " 1,15 " " 104°.

*) Ausführlich in Hofmanns Bericht über die Entwickelung u. s. w.

Die Verwendung der Salpetersäure beruht wesentlich auf 1) ihrem grossen Oxydationsvermögen, deshalb wird sie in der Fabrikation von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure (zur Fuchsindarstellung), von Alizarin aus Anthracen, von Phtalsäure aus Naphtalin u. A. benutzt, 2) auf der Eigenschaft in Kohlenstoffverbindungen die in ihr enthaltene Nitrogruppe (NO_2) einzuführen, welche jene Verbindungen höchst explosibel macht (Knallsilber und Knallquecksilber, Schiessbaumwolle, Sprengöl) und denselben unmittelbar oder mittelbar Färbevermögen verleiht: Pikrinsäure, Martiusgelb (aus Naphthalin), Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w. Dazu wird namentlich die rothe rauchende Säure verwandt. Die Verwendung der Salpetersäure beruht 3) auf ihrem Lösungsvermögen. Sie wird zur Scheidung von Gold und Silber (durch die Quart), zum Vertiefen der Gravuren in der Kupferstecherei, zum Wegätzen der mit Oxydschicht bedeckten Metalle (Scheidewasser) u. A. verwandt. — Grosse Mengen Salpetersäure dienen ausserdem zur Darstellung des in der Photographie massenweis gebrauchten Silbernitrates (s. Silber), zur Darstellung einer Eisenbeize behufs Schwarzfärben von Seide, [in Lyon werden dazu täglich 12,5 T. Salpetersäure verbraucht (Wagner)], ferner zur Abscheidung des Phosphins (Chrysanilins) aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation, zum Präpariren der Hasen- und Kaninchenhaare in der Hutfabrikation, beim Arbeiten im wissenschaftlichen Laboratorium und vielen A.

Nebenproduct: Mononatriumsulfat ($SO_2 . OH . ONa$), wird bei der Darstellung von Binatriumsulfat aus Kochsalz und Schwefelsäure zugesetzt.

Rohstoff. Chilisalpeter (sehr selten Kaliumsalpeter) und Schwefelsäure.

Fabrikation. 1) *Rohe Salpetersäure.* **Uebersicht.** Chilisalpeter und Schwefelsäure werden destillirt und zwar, um die Umsetzung bei so niedriger Temperatur zu bewerkstelligen, dass nur wenig Salpetersäure zersetzt wird, mit mehr als derjenigen Menge Schwefelsäure (in vielen Fällen der eindreiviertelfachen), welche dem Molekularverhältnisse entspricht: $NO_2 . ONa + SO_2(OH)_2 = NO_2 . OH + SO_2 . ONa . OH$.

Die Concentration der anzuwendenden Schwefelsäure wird bedingt durch die zu erstrebende Concentration des Productes. In der Regel verwendet man Kammersäure von 1,718 Volumgew. oder

60° B., dann schaumt die Masse auch wenig. Man kann das Zersetzungsgefäss anfullen und gewinnt eine Salpetersaure, wie sie meist begehrt wird von 1,38—1,41 Volgew. oder 40—42° B. — Fur solche von 1,50—1,53 Volumgew. oder 48—50° B., welche fast 100 Proc. $NO_2 . OH$ enthalt, verwendet man Schwefelsaure von 1,85 Volumgew. oder 66° B. und getrockneten Salpeter. Man nimmt Chilisalpeter und nicht Kaliumsalpeter, weil ersterer viel billiger ist, weil ferner das Molekulargewicht des Natriums niedriger als das des Kaliums und weil endlich die Affinitat zwischen Natrium und Salpetersaure kleiner als die zwischen Kalium und Salpetersaure ist. Natriumnitrat liefert daher 10 Proc. Saure mehr bezhgw. verlangt eine geringere Menge von Schwefelsaure zur Umsetzung. Die Saure aus Kaliumsalpeter ist ubrigens, weil der Rohstoff reiner, gleichfalls reiner, ferner bequemer darstellbar, das Schaumen ist geringer.

Ausführung. Die Destillation wird in liegenden gusseisernen Cylindern oder (seltener) in grossen, gusseisernen Kesseln, welche allseitig, womoglich auch über dem Deckel vom Feuer umspielt sind, ausgefuhrt. Concentrirte Salpetersaure greift Gusseisen in der Warme nicht an. Wurde wenig Schwefelsaure angewandt, so ist das zuruckbleibende Sulfat so dickflussig, dass es nach dem Erkalten in Stucken aus dem Apparat gezogen werden muss, wahrend das bei Anwendung von viel Schwefelsaure entstandene Bisulfat so flussig ist, dass man es abfliessen lassen kann. — Die Salpetersauredampfe gelangen durch einen mit Thon gefutterten, gusseisernen, thonernen, am besten glasernen Hals (s. ubrigens unten) in die Condensationsgefasse. Als solche dienen grosse Woulfsche Flaschen oder Cylinder aus Steingut (Bombonnes), welche (selten, nach Devers und Plisson) in der Weise in mehrere Etagen übereinander angelegt sind, dass die Sauredampfe mehrmal auf und absteigen mussen, um moglichst rasch und vollstandig verdichtet zu werden. Je nach der beabsichtigten Concentration werden die Bombonnes mit mehr oder weniger Wasser versehen. Die fertige Saure fliesst durch Heber in eine Flasche zusammen. Man warmt die erste Verdichtungsflasche anfangs durch die abziehenden Feuergase, um ein Springen derselben in Folge der plotzlichen Erwarmung durch die heissen Salpetersauredampfe zu vermeiden.*) Die nicht condensirten Dampfe werden zur vollstandigen Absorption in einem Koksthurm einem herabfallenden Wasserregen entgegengefuhrt. Dabei wird gleichzeitig die Untersalpetersaure durch atmospharischen Sauerstoff oxydirt. — Reinigung. Alle so gewonnene Saure enthalt noch, von unvermeidlicher Zersetzung herruhrend, Untersalpetersaure, sie ist dadurch gelb gefarbt, ferner eine dem Natriumchloridgehalt des Salpeters entsprechende Menge Salzsaure, kleine Mengen von Schwefelsaure, mit ubergerissenes Natriumsulfat, Eisennitrat und Spuren von Jod. Untersalpetersaure und Salzsaure werden durch Erhitzen der Saure

*) In neuester Zeit wird das Springen der Vorlagen ohne (wie oben) die Verdichtung zu verzogern, dadurch vermieden, dass man die Sauredampfe vor ihrem Eintritt in die Absorptionsgefasse ein fortwahrend gekuhltes Glasrohr durchstreichen lasst.

in Glas- oder Thonretorten auf einem Wasser- oder Sandbade auf 80—90° C. (bis keine braunen Dampfe mehr entweichen) entfernt (Bleichen der Saure). Viele Fabriken unterstutzen diesen Process dadurch, dass sie Luft durch die Saure hindurchpressen. Die salzsaurehaltige Untersalpetersaure entweicht in einen Koksthurm und wird dort gewonnen. Einige entfernen auch zur Gewinnung salzsaurefreier Salpetersaure das Natriumchlorid aus dem Chilisalpeter vor seiner Verwendung durch Waschen mit Wasser oder reiner Salpeterlösung. Da die Dampfe von Untersalpetersaure sich hauptsachlich im Anfange und gegen Ende der Destillation bilden, so hat Chevé (bislang in Deutschland ohne Erfolg) vorgeschlagen, zwischen Entwickler und Vorlage einen Wechselhahn einzuschalten, welcher gestattet, zu diesen Zeiten die braunen Dampfe von den eigentlichen Condensationsapparaten abzuschliessen und in ein anderes besonderes System zu leiten und zu verdichten.

2) Zur Darstellung von *chemisch reiner Salpetersäure* wird die rohe, am besten von 1.42 Volumgew. oder 43° B. aus Glasgefässen destillirt. Die Salzsäure geht sämmtlich zu Anfang der Destillation über und wird durch Wechseln der Vorlage entfernt.

3) Die *rothe, rauchende Salpetersaure* erhält man bei der Destillation gleicher Moleküle Salpeter und Schwefelsäure $2NO_2.ONa + SO_2(OH)_2 = NO_2.OH, NO_2 + O + SO_2(ONa)_2$, am besten durch Destillation von 100 Theilen Salpeter mit 100 Theilen Schwefelsäure unter Zusatz von 3½ Theilen Stärkemehl.

Chemische Aufsicht. Product. Die Stärke der *Säure* wird durch Bestimmung des spec. Gew., welches proportional derselben wächst, geprüft.

Vorschläge, Salpetersäure auf anderem Wege darzustellen. R. Wagner*) hat vorgeschlagen, zur Darstellung der Salpetersaure das bei der Kryolith- und Bauxitindustrie als Nebenproduct erhaltene Aluminiumhydroxyd zu benutzen, indem man es mit Chilisalpeter glüht, wobei Salpetersaure und Untersalpetersaure entweichen. Letztere soll dann durch Behandeln mit Wasser und Luft ebenfalls nutzbar gemacht werden. Das zuruckbleibende Natriumaluminat wird mit Kohlensaure zerlegt in Natriumcarbonat und Aluminiumhydroxyd, welches zur Zersetzung neuer Quantitaten Chilisalpeter angewendet werden kann. Anstatt des Aluminiumhydroxyds glaubt Wagner (l. c.) auch fein zertheilte Kieselsaure anwenden zu konnen, wie sie bei der Zersetzung von Wasserglas oder Fluorsilicium resultirt. Diese schon im Jahre 1865 von Wagner vorgeschlagene Methode ist spater noch zweimal in England patentirt worden, im

*) Nach Dr. Ad. Geyger in Hofmanns Ber. u. s. w.

Jahre 1867 von J. Poole, W. Stase und H. Baker und im Jahre 1870 von J. H. Johnson. — *Tessié du Motay* schlägt vor, über Manganate, Permanganate oder Chromate, welche auf 340—360° erhitzt sind, ein Gemenge von Ammoniak und Sauerstoff zu leiten und die sich hierbei bildenden Nitrate in Rothglühhitze durch Luft und Wasserdampf zu zersetzen, wobei Salpetersäure frei wird und Manganate oder Chromate regenerirt werden. Beide Vorschläge sind nicht zur Ausführung gebracht, ebenso wenig das Verfahren, welches theoretisch eine gleich grosse Ausbeute wie das gewöhnliche erzielt und *gleichzeitig eine Regenerirung* der bei der Chlorfabrikation mit Hülfe von Braunstein bleibenden *Manganchloridabfälle* zu wirksamem Mangansuperoxyd bewirkt. Treten nämlich jene Rückstände bei 280° in Reaction mit Natriumnitrat, so vollzieht sich folgende Umsetzung: $5\,MnCl_2 + 10\,NO_2.ONa = 10\,NO_2 + 2\,O + 2\,MnO + 3\,MnO_2 + 10\,NaCl$. Die Stickstoffsauerstoffverbindungen und der Sauerstoff werden in Condensatoren geführt und geben dort mit Wasser Salpetersäure. Der Rückstand wird ausgelaugt (Natriumchloridlösung) und ist dann zur Erzeugung von Chlor wieder brauchbar. — Ein *neuerer* Vorschlag geht dahin, Ammoniak durch Chromsäure zu Salpetersäure zu oxydiren und darauf das Chromoxyd wieder durch den Sauerstoff der Luft in Chromsäure zu werwandeln.

IX. Gewinnung der Kalium- und Natriumverbindungen und der dabei entstehenden Nebenproducte.

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. Uebersicht. Die Alkalisalze gehören zu den am ausgedehntesten und massenhaftesten dargestellten Erzeugnissen der chemischen Industrie. Entweder benutzt man die besonderen Eigenschaften des Alkalis als solchen, so bei der Verwendung in der Seifen- und Glasfabrikation, als Nährstoff (für Thiere und Pflanzen), als Neutralisationsmittel da, wo der billigere Kalk nicht anwendbar ist, oder man verwendet es als Träger anderer wirksamer Stoffe, so der Salpetersäure (im Salpeter), des Chlors, Broms und Jods als Chlor-, Brom-, Jod-Alkali, der Thonerde im Alaun, der Eisencyanverbindungen im Blutlaugensalz, der Uebermangansäure im Kaliumpermanganat, der Chlorsäure im Kaliumchlorat u. A. Die Alkaliverbindungen dieser Stoffe ermöglichen durch ihre Krystallisationsfähigkeit eine bequeme Reinigung der Verbindungen. In letzterer Beziehung ist das Kalium meist vortheilhafter zu verwenden als das Natrium, weil die Löslichkeitsdifferenz der Kaliumsalze in heissem und kaltem Wasser meist grösser als die der Natriumverbindungen ist. [Zwischen beiden (dem Kalium näher) steht hierin das Ammon (s. S. 131), welches deshalb auch an Stelle des Kaliums, z. B. zu Alaun, verwandt wird.] Daher sind Kaliumverbindungen zu allen Verwendungen (mit Ausnahme von der zu Seife) eben so gut, zu den meisten besser brauchbar als die des Natriums. Die ersteren sind aber gegenwärtig (s. u.) theurer als die letzteren, man braucht ausserdem des höheren Molekulargewichtes des Kaliums wegen von diesem ungefähr ein Drittel mehr an Gewicht, als vom Natrium. Daher werden Kaliumverbindungen nur da allgemein verwandt, wo sie unentbehrlich sind (zu einigen Glassorten, zu Salpeter,

Dünger, Alaun, Blutlaugensalz, Kaliumchlorat, Smalte, Kaliumpermanganat u. A.).

Die Industrie begehrt das Alkali am meisten in Gestalt der technisch theueren (s. u.) Carbonate und Nitrate. Die ersteren, weil sich aus ihnen wegen der Leichtverdrängbarkeit der Kohlensäure das Alkali am leichtesten in andere Verbindungen überführen lässt. Sie verlangt für diesen Zweck nicht allgemein die Hydroxyde, weil diese sich schwierig reinigen und in eine als rein leicht erkennbare Form bringen lassen. Die Nitrate werden hauptsächlich als gebräuchlichstes Oxydations- (Explosions-) mittel und als Düngstoff verwandt. [Salpetersäure ist wahrscheinlich die einzige Form, in der die Pflanzen Stickstoff aufzunehmen vermögen.] Die Verwendbarkeit des Natriumsalzes ist wegen der Hygroscopicität desselben eine weit beschränktere, als die des Kaliumsalzes. Weit weniger begehrt die Industrie die technisch billigeren Sulfate und billigsten Chloride. [Neuerdings hat man vielfach gelernt, die letzteren an Stelle der Carbonate zu verwenden, z. B. das Kaliumchlorid in der Salpeter- und Alaunfabrikation.] Grosse Mengen von Natriumchlorid werden als Kochsalz verbraucht. Noch geringere Nachfrage herrscht nach den Sulfiden, Hyposulfiten, Chloraten, Hypochloriden, Jodiden und Bromiden.

Als Nebenproducte werden in dieser Industrie u. A. gewonnen Salzsäure, Chlor, bezhgw. Chlorkalk, Kaliumchlorat, Brom, Jod bezhgw. Bromide, Jodide, Magnesiumsalze (und Schwefel).

Kaliumverbindungen *). *Pottasche.* Rohe Pottasche, eine compacte oder krümliche, weisse, häufig von Kaliummanganat bläulich, von Kohlentheilchen grau, von Eisenoxyd oder Kupferoxydul röthlich gefärbte blasige, an der Luft sehr zerfliessliche Salzmasse. Sie besteht aus vorwiegend Bikaliumcarbonat, $CO(OK)_2$, mit grösseren Mengen von Kaliumsulfat, kleineren von Kaliumchlorid, -silicat, -phosphat, von Natriumcarbonat, Thonerde, Eisenoxyd, alkalischen Erden u. A. (s. nebenstehende Tabelle). — Gereinigte

*) Hier sind, um öftere Wiederholungen in den einzelnen Theilen zu vermeiden, alle in den verschiedenen Industrien dieses Abschnittes gewonnenen Producte im Zusammenhange besprochen.

Pottaschesorten	Aeusseres	Ursprung	Bestandtheile: Kaliumcarbonat u. Kaliumhydroxyd (berechnet als Kaliumcarbonat)	Natriumcarbonat	Kaliumsulfat	Kaliumchlorid	Preis für die Tonne in Mark	Jährliche Production in Tonnen
Amerikanische Pottasche I. Sorte		Holzasche	106.4	1.4	4.0	2.0	840	200000
Amerikanische Pottasche II. Sorte			77.2	8.2	16.1	5.6		
Amerikanische Perlasche			71.3	2.3	14.3	3.6	1020	
Toscanische Pottasche			74.1	3.0	13.4	0.9		
Illyrische "	Ganz weisse, trockene Brocken		89.3	0.0	1.2	9.5	780	
Russische "	Weissgrau od. schmutz. bläulich od. von Eisenoxyd geröthet		69.6	9.0	14.1	2.0	570	
Siebenbürger "			81.2	6.8	6.4	0.6		
Ungarische Hausasche	Grauweisse, sehr harte, trockene Brocken		44.6	18.1	30.0	7.3		
Galizische Pottasche			46.9	3.6	29.9	11.1		
Raff. Schafschweisspottasche (Frankreich, Belgien, Deutschland, Oestreich)		Schafwollschweiss	72.5	4.1	5.9	6.3		1000
Französische Rübenasche I. Sorte (Belg., Deutschland, Oestreich)	Grauweisse, sehr harte, trockene Brocken	Schlempekohle	90.3	2.5	2.8	3.4		12000
Französische Rübenasche II. Sorte			80.1	12.6	2.5	3.4		
Deutsche oder künstliche Pottasche I. Sorte (Deutschland, Frankreich, England)	Ganz weisse, staubfreie, mit griesartigen Körnern vermischte pulverige Masse	Kaliumchlorid bezhgw. Kaliumsulfat	92.2	2.4	1.4	2.9	750	15000
Deutsche oder künstliche Pottasche II. Sorte	Fast weisse, unregelmässige Brocken mit Pulver		84.9	8.2	2.8	3.5	690	

(raffinirte) Pottasche, Bikaliumcarbonat, $CO(OK)_2$ mit noch dem grössten Theil des in der rohen Pottasche vorhanden gewesenen Kaliumchlorids, mehr oder weniger Kaliumsilicat und -sulfat. — Die Verwendung der Pottasche ist seit Auffindung des Verfahrens, Soda weit billiger (nach Le Blanc) zu gewinnen, auf diejenigen Fälle beschränkt worden, in denen man sie nicht entbehren kann, namentlich in 1) der Fabrikation von Blutlaugensalz (weil das entsprechende Natriumsalz zu löslich ist), 2) der Schmierseifen (die Natriumseifen sind hart), 3) des Krystallglases (Natrium liefert ein weniger farbloses und weniger strengflüssiges Glas), 4) in der Smaltebereitung, 5) in der Färberei und Bleicherei, 6) in der Töpferei (zu Glasuren), 7) im Laboratorium: nur noch selten 8) in der Salpeter- und Alaungewinnung, weil man hier wie in manchen anderen Fällen gelernt hat, mit dem weit billigeren Chlorid auszukommen.

Aetzkali, Kalihydrat, kaustisches Kali, Kaliumhydroxyd: KOH kommt als Lösung oder in Gestalt von Stücken, von Pulver und von Stangen in den Handel. Die unreinen Sorten enthalten stets Kaliumchlorid und -sulfat, auch wohl Natriumsalze, sowie Thonerde, Kalk, Kieselsäure, Phosphorsäure u. s. w. — Wegen seiner Eigenschaft, organische Stoffe, namentlich Fette und Proteïnstoffe aufzulösen, wird es 1) zur Darstellung von Seife, 2) als Reinigungsmittel für leinene und baumwollene Stoffe (nicht wollene, weil es diese zerstört), als stärkstes Alkali 3) in wissenschaftlichen Laboratorien verwandt.

Salpeter, Kalisalpeter, prismatischer Salpeter, Kaliumnitrat, $NO_2.OK$, kommt als weisses Pulver (Krystallmehl) in den Handel. Man unterscheidet a) nach der Herkunft des Productes zwischen indischem oder exotischem und einheimischem Salpeter: der erstere ist reiner und weisser als der letztere; b) nach der Art des Rohstoffs zwischen aus Natronsalpeter gewonnenem sog. Conversionssalpeter und aus Salpetererde erhaltenem. Der letztere stammt entweder von natürlicher Lagerstätte: natürlicher Salpeter, oder ist künstlich gewonnen: Plantagensalpeter. — Verwandt wird der Kaliumsalpeter als Oxydationsmittel überall da, wo die hygroscopischen Eigenschaften des billigeren Chilisalpeters dessen Verwendung ausschliessen. Am ausgedehn-

testen in der Schiesspulverfabrikation, zur Darstellung von Schiessbaumwolle, Nitroglycerin, in der Feuerwerkerei, bei der Herstellung von Kaliumglas, von Glimmkohle (z. B. zum Heizen der Eisenbahnwaggons), in der Medicin und im Laboratorium, als Fluss- und oft gleichzeitig als Oxydationsmittel in der Metallurgie und im metallurgischen Laboratorium.

Beim Zusammenschmelzen von 2 Th. Weinstein und 1 Th. Salpeter entsteht der schwarze Fluss. Derselbe ist durch den Kohlenstoff, der sich aus dem Weinstein abgeschieden hat und durch die unzureichende Menge Salpeter nicht vollständig oxydirt wurde, schwarz gefärbt. Er wirkt als Fluss- und Reductionsmittel beim Umschmelzen von Metallen und wird zweckmässig (billiger) durch ein Gemenge von Pottasche und Russ ersetzt. [Bei Reductionen wirkt der aus Weinstein und Salpeter erschmolzene wegen der feineren Vertheilung des Kohlenstoffs kräftiger.] — Der weisse Fluss, durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Salpeter und Weinstein erhalten, wobei aller Kohlenstoff des letzteren oxydirt wurde, wirkt als Fluss- und Oxydationsmittel. Er wird zweckmässig (billiger) durch ein Gemisch von Pottasche mit wenig Salpeter ersetzt. — Der Schnellfluss von Beaumé ist ein Gemenge von 3 Th. Salpeter, 1 Th. Schwefelpulver und 1 Th. Sägespähnen, womöglich von harzreichem Holz. Er bringt solche Metalle leicht zum Schmelzen, die wie Silber und Kupfer leichtschmelzbare Schwefelmetalle geben. — Knallpulver, ein Gemenge von 3 Th. Salpeter, 2 Th. Kaliumcarbonat und 1 Th. Schwefel explodirt etwas erwärmt unter heftigem Knall in Folge plötzlicher Entwickelung grosser Gasmengen: $6NO_2.OK + 2CO(OK)_2 + 5S = 6N + 2CO_2 + 5SO_2(OK)_2$.

Chlorkalium, Kaliumchlorid, KCl, kommt achtzig- bis neunundneunzigprocentig in den Handel, es ist gegenwärtig der hervorragendste Lieferer von Kalium für die Industrie. Es wird zur Fabrikation von Salpeter (in grösster Menge), von Alaun [dazu genügt achtzigprocentiges Chlorkalium], von Kaliumchlorat, von Bikaliumsulfat, zur Darstellung von Pottasche [verlangt fünfundneunzig- und mehrprocentiges Chlorkalium, die Pottasche ist reiner als die aus anderen Quellen stammende] und anderen, auch als Düngmittel verwandt.

Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat, $ClO_2.OK$, wird wegen seines starken Oxydationsvermögens namentlich in der Feuerwerkerei, zu den Zündpillen der Hinterlader, Zündhütchen, Feuerwerksätzen u. A., ferner in der Zeugdruckerei z. B. zur Erzeugung des Anilinschwarz, violetter Farben aus dem Dimethylanilin u. A. verwandt. — 1872 wurden

in Grossbritannien 7500 T. Kaliumchlorat im Werthe von 1600000 M. dargestellt.

Schwefelsaures Kalium, Bikaliumsulfat, $SO_2(OK)_2$ kommt in gelblichen bis weissen Krystallkrusten und als weisses krystallinisches Pulver in den Handel und wird in der Glas-, Pottasche- und Alaunfabrikation, als Dünger und in der Medicin (wenig) verwandt.

Natriumverbindungen. *Soda*, Binatriumcarbonat $CO(ONa)_2$, kommt je nach der Abstammung (s. u.) in den Handel I. (in sehr geringer Menge) als natürliche Soda, II. (in grösstem Umfange) als künstliche Soda.

I. *Natürliche Soda*: 1) Ungarische Soda (Szekso, sprich Seekscho), Auswitterungsproduct, steinharte Stücke von bläulich weisser Farbe, zum Theil mit einer lockeren Verwitterungsrinde bedeckt. Zusammensetzung: 89,8 Proc. Binatriumcarbonat, 4,3 Proc. Natriumchlorid, 1,6 Proc. Binatriumsulfat, 1,5 Proc. Natriumphosphat, 1,6 Proc. Natriumsilicat, Magnesium- und Calciumcarbonat, Eisenoxyd, Kieselerde und Bikaliumsulfat. 2) Aegyptische Soda, Trona (daher der Name „Natron", der übrigens auch von „Nitrum" abgeleitet wird). Auswitterungsproduct, mit 26—64 Proc. sog. Sesquicarbonat: $CO(ONa)_2, 2CO.OH.(ONa), 2H_2O$ und grösseren Mengen von Natriumsulfat, Natriumchlorid und Wasser. Sie geht mit Wüstensand gemischt in Ziegelform in den Handel. 3) Urao, Auswitterungsproduct in Südamerika. 4) Barilla- oder Alicante-Soda, aus Salzpflanzen in Spanien gewonnen mit 25—30 Proc. Binatriumcarbonat. 5) Salicor, aus Salzpflanzen am Mittelmeer (Narbonne) gewonnen mit 14—15 Proc. Binatriumcarbonat. 6) Blanquette, gleichfalls aus Salzpflanzen am Mittelmeer gewonnen mit 3—8 Proc. Binatriumcarbonat. 7) Araxessoda, ähnliches Product aus Armenien u. A.

II. *Künstliche Soda* *): 1) (seltener) Rohsoda mit

---

*) Die Bezeichnungen der verschiedenen Sodasorten: Rohsoda, Sodasalz, raffinirte Soda, doppeltraffinirte u. s. w. werden nicht allgemein für die gleichen Producte gebraucht. — Immer versteht man aber unter Rohsoda das wenigstreine Erzeugniss, unter Sodasalz das durch Auflösen der Rohsoda und Wiederabscheiden in der Wärme gewonnene Product: $CO(ONa)_2, H_2O$, unter krystallisirter die reinste, bei niedriger Temperatur aus siedendgesättigter Lösung abgeschiedene: $CO(ONa)_2, 10H_2O$.

66—69 Proc. Binatriumcarbonat, 14—16 Proc. Natriumhydroxyd, 10—12 Proc. Natriumsulfid, -sulfit und -hyposulfit. [Nach Wagner soll sogar das erste, roheste Reactionsproduct der Sodafabrikation, welches noch die gesammte Menge des sog. Sodarückstandes (Calciumsulfid) enthält, zur Fabrikation von Glas, Seife u. A. verwandt werden.] 2) Raffinirte Soda, Sodasalz: 75—80 Proc. Natriumcarbonat, bis zu 10 Proc. Natriumhydroxyd, ungefähr 3 Proc. Natriumchlorid, 3—10 Proc. Natriumsulfat, 0,5 bis 1,2 Proc. Hyposulfit, Natriumsulfid, Thonerde und Kieselsäure (in grösster Menge verbraucht). 3) Krystallisirte Soda, $CO(ONa)_2$, $10H_2O$, das reinste Product, enthält aber noch geringe Mengen von den in der raffinirten Soda vorhandenen Verunreinigungen. Die Verwendung ist nur durch die Höhe des Wassergehaltes (63 Proc.) und die dadurch bedingte Höhe der Transportkosten beschränkt. Zwei Fünftel aller Soda werden in dieser Gestalt verbraucht. (S. Tabelle auf folgender Seite.)

Die Soda wird in Deutschland, Russland u. s. w. nach dem procentischen Gehalt an $CO(ONa)_2$ verhandelt, in England nach Na_2O (Na_2O = 32) gerechnet, in Frankreich (Decroizilles) nach Graden, welche angeben, wie viele Gewichtstheile Schwefelsauremonohydrat von 100 Theilen der Soda neutralisirt werden. — 100,02 deutsche Grade sind = 59,27 englischen und = 92,47 Graden nach Decroizilles.

Soda wird in der Glas-, Seifenfabrikation, in der Färberei, Bleicherei und Zeugdruckerei, zum Waschen der Wolle und Seide, zu medicinischen, wissenschaftlichen und vielen anderen Zwecken verwandt.

Statistik. I. Natürliche Soda. Ausfuhr aus Alexandria jährlich 2500 T. ägyptischer Soda, aus Ungarn nur noch geringe Mengen, angeblich 175 T. Die Production ging dort von 1852 bis 1872 auf ein Fünftel herab. Alle sonst gewonnene natürliche Soda wird in den Landern der Gewinnung verbraucht. II. Künstliche Soda. Aus Kochsalz wurden 1875 annähernd 610000 T. gewonnen; davon lieferte England zwei Drittel, Frankreich ein Sechstel, das deutsche Reich ein Fünfzehntel, Oestreich ein Dreissigstel. England führt mehr als die Hälfte seiner Production aus und zwar gehen zwei Fünftel davon nach Amerika, ein Funftel nach Deutschland. Im deutschen Reiche ist die Sodafabrikation von 1867 bis 1872 um die Halfte gestiegen. 1872 wurden in 15 Fabriken 36227 T. calcinirter Soda, in 8 Fabriken 6430 T. krystallisirte Soda, in 9 Fabriken 1986 T. Aetznatron dar-

Bestandtheile verschiedener Sodasorten des Handels (nach Brown)*).

	Natrium-carbonat	Natrium-hydroxyd	Natrium-sulfat	Natrium-sulfit	Natrium-hyposulfit	Natrium-sulfit	Natrium-chlorid	Natrium-aluminat	Natrium-silicat	Unlösliches
I. Sodasalz	68,90	14,43	7,01	2,23	Spur	1,31	3,97	1,01	1,03	0,81
II. Calcinirte Soda . . .	71,61	11,23	10,20	1,11	Spur	—	3,05	0,92	1,04	0,31
III. Raffinirtes Salz . . .	79,64	2,71	8,64	1,23	Spur	Spur	4,12	1,17	1,23	0,97
IV. Raffinirte Soda . . .	84,00	1,06	8,56	Spur	—	—	3,22	1,01	0,98	0,71
V. Doppelt raffinirte Soda.	87,86	0,28	9,76	—	—	—	—	0,71	0,31	0,49
VI. Calcinirte Soda aus Krystallen	98,12	—	1,07	—	—	—	0,74	—	—	—

*) Nach Herrn Director Heydenreichs gefälliger Angabe: I. Das in den Pfannen ausgeschiedene Salz. II. Dasselbe, im Ofen calcinirt (ein Theil des Natrons ist carbonisirt). III. Die ausgesoggten Salze aus aufgelostem, uncalcinirtem Sodasalz (I). IV. Die ausgesoggten und calcinirten Salze aus aufgeloster Soda (II). V. Nochmals aufgeloste Salze von IV, ausgesoggt und calcinirt.

gestellt. Aus Kryolith gewann man 1867 in Deutschland in 5 Fabriken 5500 T. calcinirter Soda.

Natriumbicarbonat, zweifach saures, saures kohlensaures Natrium, Mononatriumcarbonat, CO . OH . ONa, wird zur Entwickelung von Kohlensäureanhydrid (Brausepulver, einige Brodsorten) und als sehr milde wirkendes Alkali, z. B. zum Entsäuern des Bieres, zum Entschälen der Seide und zur Reinigung von Wolle, neuerdings auch in der Cementfabrikation (Wagner) verwandt.

Natriumsalpeter, Kubischer-, Chili-, Perusalpeter, Natriumnitrat, NO_2.ONa, kommt grobkrystallisirt in den Handel und enthält: 94,03 Proc. Natriumnitrat, 0,31 Proc. Natriumnitrit, 1,52 Proc. Natriumchlorid, 0,64 Proc. Kaliumchlorid, 0,92 Proc. Natriumsulfat, 0,29 Proc. Natriumjodat und Kaliumjodat, 0,93 Proc. Magnesiumchlorid, 1,96 Proc. Wasser, Spuren von Borsäure. Wegen seiner Hygroscopicität ist die Verwendung eine beschränktere als die des Kaliumsalzes. Er wird verwandt zur Fabrikation von 1) (in grösstem Umfange) Kaliumsalpeter und 2) von Salpetersäure, ferner als Oxydationsmittel bei der Darstellung von 3) Schwefelsäure, 4) Arsensäure und Arseniaten, 5) von Sprengpulver, 6) in der Glasfabrikation (zur Oxydation des Eisens und Mangans), 7) (in geringem Umfange) zum Einpökeln des Fleisches, 8) zur Regeneration des Braunsteins, 9) versuchsweise zum Frischen des Eisens u. A. (Wagner empfiehlt den Salpeter zur Fortschaffung des Schwefels aus den Concentrationssteinen und des Arsens aus der Nickelspeise, s. Metallgewinnung.) Er wird 10) als Stickstoffnährstoff für die Pflanzen zum Düngen verwandt.

Glaubersalz, Sulfat, Binatriumsulfat, $SO_2(ONa)_2$, mit in der Regel 93—97 Proc. Binatriumsulfat, 2—3 Proc. Natriumchlorid. Rohes Sulfat (salt-cake) enthält durchschnittlich: 96,50 Proc. Natriumsulfat, 0,75 Proc. Natriumchlorid, 0,54 Proc. Chlorwasserstoffsäure (freie), 0,46 Proc. Schwefelsäure (freie), 1,00 Proc. Calciumsulfat, 0,30 Proc. Eisenoxyd, 0,25 Proc. Kieselerde, 0,20 Proc. Feuchtigkeit. Es wird 1) (in grösster Menge) zur Darstellung von Soda, 2) an Stelle dieser in der Glasfabrikation (dazu muss es eisenfrei sein), 3) zur Ultramarinfabrikation, 4) (grobkrystallisirt) zum Verfälschen der Soda u. A. verwandt. Statistik. 1875 wurden in Stassfurt 125000 T. gewonnen.

Kochsalz, Natriumchlorid, NaCl, wird unterschieden a) nach der Herkunft: Steinsalz, Seesalz, Soolsalz, b) nach der Grösse der Krystalle: grob-, mittel- und feinkörniges Salz, c) nach dem Grade der Ausbildung der Krystalle: vollkommen ausgebildete, daher rauh und scharf sich anfühlende Würfel: Salz von scharfem Korn, und unvollkommen ausgebildete, tafelförmige oder spiessige Krystalle, welche sich mit der Hand zusammenballen lassen: Salz von mildem Korn. Sonntagssalz ist ein grobkörniges Salz, weil es langsam (an Sonn- und Feiertagen, wo nicht gearbeitet wird) auskrystallisirte. — Es wird a) wegen seiner physiologischen Unentbehrlichkeit als Nahrungsmittel (der Mensch braucht 7—8 Kg. im Jahre), als Speise- und Viehsalz (und als Düngmittel) benutzt. Kochsalz ist b) der Lieferer von fast sämmtlichem in der Industrie verbrauchtem Natrium (namentlich zu Soda), ferner von allem Chlor, aller Salzsäure, allem Chlorkalk, allen sonstigen chlorhaltigen Erzeugnissen u. s. w. — Unmittelbar als solches wird es gebraucht in der Seifenfabrikation, zum Gerben, zum Glasiren von Thongeschirr (um ein leichtflüssiges Natriumsilicat zu erzeugen), bei metallurgischen Processen, namentlich der Abscheidung des Silbers, zum Conserviren von Holz (Schiffsholz und Schwellen), von Nahrungsmitteln (Fische, Fleisch, Butter). Dabei erhöht ein Zusatz von 2 Proc. Calciumchlorid die Wirkungskraft des Kochsalzes.

Statistik. 1874 wurden 5900000 T. Kochsalz dargestellt, davon lieferten: England 1840000 T., Russland 1250000 T., Oestreich-Ungarn 600000 T., Frankreich 525000 T., Italien 350000 T., Portugal und Spanien 700000 T., das deutsche Reich 800000 T., die Schweiz 35000 T. 1872 gewann man im deutschen Zollgebiete etwa 550000 T. Kochsalz. Davon lieferten Preussen 281021 T., Bayern (Berchtesgaden, Reichenhall, Traunstein, Rosenheim) 49287 T., Württemberg 83121 T., Baden 26232 T., Hessen 15741 T., Mecklenburg 2868 T., Thüringen 62535 T., Braunschweig 4982 T., Anhalt 4188 T., Elsass-Lothringen 35882 T. Von dieser Production waren 24,1 Proc. Steinsalz, 67 Proc. wurden in 30 Staatswerken (8 Steinsalzwerken, 22 Salinen), 32,3 Proc. in 39 Privatsalinen, 0,7 Proc. in 15 Fabriken als Nebenproduct gewonnen. Verbraucht wurden 250000 bis 300000 T. als Nahrungsmittel, 85000 T. als Viehsalz, 2500 T. zum Dungen, 100000 T. gingen in die chemische Industrie und von diesen drei Viertel in die Sodafabrikation. Mehr als 50000 T. wurden exportirt. Die Besteuerung betrug 120 M. für die Tonne, in Summa 33 Mill. M., 0,95 M. auf den Kopf der Bevolkerung.

Um das der Steuer nicht unterworfene Vieh-, Düng- und zu gewerblichen Zwecken verwandte Salz vor der Verwendung als

Speisesalz zu sichern, muss es gesetzlich dazu unbrauchbar gemacht (denaturirt) werden. Dies geschieht bei Viehsalz mit Eisenoxyd, Holzkohlenpulver und Wermuth, bei Dungsalz mit Russ, bei Gewerbesalz mit Thran, Eisenoxyd, Kienruss, Braunstein, Smalte, Mennige, Steinkohle, Mineralöl, Schwefelsäure. — Die Denaturirungskosten betragen für die Tonne Gewerbesalz 2 M., für die Tonne Viehsalz 1 M.

Aetznatron, Seifenstein, Sodastein, Natriumhydroxyd, NaOH, kommt in Gestalt weisser, mehr oder weniger blau oder rothgefärbter Brocken, mit denselben Verunreinigungen wie die Rohsoda, aus England auch in Form sehr reiner grosser Krystalle, in den Handel. Es wird, weil es billiger als Soda ist, überall da, wo man jene entbehren kann, wo keine so grosse Reinheit erfordert wird, verwandt, so zum Neutralisiren, Beseitigen von Säuren, in der Theer- und anderen Industrien, in der Färberei und Druckerei; am ausgedehntesten (unentbehrlich) in der Seifenfabrikation, zur Bereitung von Natronwasserglas, neuerdings in grosser Menge zur Erzeugung von Holzcellulose für die Papierfabrikation.

Unterschwefligsaures Natrium, Natriumdithionit, Natriumhyposulfit: $SO_2 . SNa . ONa, 5 H_2O$, kommt in Gestalt von Krystallbruchstücken in den Handel. — Es wird wegen seiner Lösungsfähigkeit für Silberhalogenverbindungen (bildet damit leicht lösliche Doppelsalze) in grosser Menge in der Photographie, in kleiner in der Silbergewinnung nach Patera (s. Metallurgie) verwandt. Wegen seiner Reductionsfähigkeit benutzt man es zur Fortnahme des bei der Chlorbleiche, namentlich in der Papierfabrikation überschüssig zugesetzten Chlors (als sog. Antichlor), in den jodometrischen Bestimmungsmethoden, in der Kattundruckerei, ferner in der Fabrikation von Anilin- und Aldehydgrün, in neuerer Zeit auch zur Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure (s. d.). Man verwendet es auch an Stelle der Soda beim Waschen. [Bleihyposulfit wird bei der Herstellung der Zündmasse phosphorfreier Zündhölzchen benutzt.] — Die Rhenania bei Aachen stellt jährlich 100 T., die Fabrik in Aussig 300 T. unterschwefligsaures Natrium dar.

Nebenproducte. *Brom*, kommt in der Regel in Flaschen von 2,5 Kg. in den Handel. Es wird verwendet zur Darstellung von Methyl-, Aethyl- und anderen Kohlenwasserstoffbro-

müren in der Theerfarbenfabrikation, zum Desinficiren, im wissenschaftlichen Laboratorium; *Bromsalze*, namentlich Kaliumbromid, werden in der Photographie zur Darstellung von lichtempfindlichem Silberbromür und als Arzneimittel verwandt. [Der Versuch in der Farbenfabrikation, das Jod durch das billigere Brom zu verdrängen, ist wegen der geringeren Reactionsfähigkeit der Bromide, der Flüchtigkeit der letzteren und wegen des geringeren Glanzes der damit erzielten Farbentöne nur theilweise gelungen.] Statistik. 1875 wurden etwa 123 T., davon in Stassfurt 50 T., in Frankreich 5 T., in Schottland 15 T., in Nordamerika 53 T. gewonnen.

Jod des Handels enthält nach Wanklyn (1872) ungefähr, beste Sorte: 88,61 Proc. Jod, 0,52 Proc. Chlor. 0,72 Proc. Asche, 10,15 Proc. Wasser. Geringere Sorten: 76,21 Proc. Jod, 0,88 Proc. Chlor, 1,11 Proc. Asche. 21,80 Proc. Wasser. — Es wird wie das Brom in der Fabrikation der Theerfarbstoffe (aber in grösserem Umfange), zur Darstellung von Jodsalzen, namentlich Kaliumjodid für die Photographie (wie Brom) und in der Medicin verwandt. — Statistik. 1874 wurden 202 T. Jod gewonnen. Davon lieferten Schottland und Irland 121 T., Frankreich 51 T., Peru (aus Salpeter) 30 T. — 1869 verwandte man 45 T. (nach Wagners Schätzung jetzt mehr als das Doppelte) zur Farbenfabrikation. Eine einzige Fabrik in Berlin stellt jährlich 15 T. Kaliumjodid für die Photographie dar.

Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure. HCl. Kommt als rohe Salzsäure von 1,21 spec. Gew., häufig durch Eisen oder organische Stoffe gelb gefärbt, namentlich durch Arsen verunreinigt, und als reine (von Arsen mehr oder weniger freie) Salzsäure in den Handel. [Sie wird in gläsernen Ballons, in England in mit Kautschuk ausgekleideten Fässern versandt]. — Salzsäure ist die billigste Säure, wird daher a) überall da verwandt (namentlich zum Lösen), wo eine andere, theuerere. entbehrlich ist, so 1) zur Reinigung (Wiederbelebung) der Thierkohle (dazu ist reine erforderlich) [eine Rübenzuckerfabrik, welche 9000 T. Rüben verarbeitet, braucht 400 bis 500 Ballons Salzsäure]. 2) Um in der auf Alkohol zu verarbeitenden Rübenmelasse den Rohrzucker in Traubenzucker überzuführen. 3) Zur Zersetzung der Kalkseife welche sich in Baumwollgeweben bei der Behandlung derselben mit Kalk (zum Entfetten) niedergeschlagen hat.

4) Bei hüttenmännischem Verfahren, namentlich der Kupfergewinnung. 5) In der Fabrikation von Leim, Superphosphat und Phosphor. 6) Zur Abscheidung des Schwefels (Regenerirung) aus den Rückständen der Sodafabrikation. — Salzsäure wird b) (in grösster Menge) zur Gewinnung von Chlor behufs Darstellung von Chlorpräparaten, namentlich Chlorkalk (und Kaliumchlorat), c) zur Darstellung von Salzen, namentlich Salmiak u. A. verwandt.

Chlorkalk, Bleichkalk, ein weisses, nach unterchloriger Säure riechendes Pulver, welches sich zum Theil in Wasser löst. Es wurde zuerst (1799) von Tennant fabricirt.

Man fasste den Chlorkalk früher als ein Gemenge von Calciumhypochlorid mit Calciumchlorid und Calciumhydroxyd auf und nahm an, dass sich bei der Abscheidung von Chlor aus dem Chlorkalk durch eine Säure das Calciumhypochlorid und das Calciumchlorid gleichzeitig betheiligten: z. B. $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2SO_2(OH)_2 = 4Cl + 2SO_2.O_2Ca + 2H_2O$. Neuere interessante Untersuchungen von Kolb, Scheurer-Kestner, Göpner, Wolters, Richters und Junker, Schorlemmer, Kraut, Stahlschmidt u. A. sind noch nicht zu einem übereinstimmenden Abschluss gediehen, haben aber festgestellt, dass im Chlorkalk, wiewohl er wechselnde Mengen von Calciumchlorid und Calciumhydroxyd enthalt, die chlorirende Wirkung von einer wahrscheinlich $CaOCl.Cl$ zusammengesetzten Verbindung herrühre: $CaOCl.Cl + SO_2(OH)_2 = Cl_2 + SO_2O_2Ca + H_2O$. — Frisch bereiteter Chlorkalk enthielt (G. E. Davis 1873) 42,851 Proc. Chlor, 43,400 Proc. Kalk, 1,513 Proc. Kohlensaureanhydrid, 0,524 Proc. Eisenoxyd und Aluminiumoxyd, 0,220 Proc. unlosliches, 11,492 Proc. Wasser. Von dem vorhandenen Chlor wurden 3,8 Proc. durch Säure nicht abgeschieden („unwirksames Chlor").

Der Gehalt an wirksamem Chlor beträgt 20—35 Proc., im Durchschnitt 25 Proc. Chlorkalk soll monatlich etwa 0,63 Proc. an wirksamem Chlor verlieren. Die Eigenschaft, Sauerstoff zu entwickeln, ist mitunter Veranlassung von Explosionen. — Man bezeichnet den Gehalt des Chlorkalks an wirksamem Chlor durch Grade. In Deutschland, England, Russland und Amerika drücken dieselben direct Gewichtsprocente aus, in Frankreich Volumprocente, d. h. die Anzahl von Litern Chlorgas bei 0° C. und 760 Mm. Druck, welche aus 1 Kg. Chlorkalk entbunden werden können. — Der Kalk dient im Chlorkalk nur als Ansammlungsmittel für das Chlor, welches durch Säure (s. oben) sofort entbunden wird. Das Chlor wirkt vorzugsweise durch seine grosse Affinität zu Wasserstoff, vielleicht durch Abscheidung von Ozon aus Wasser. — Es wird in dieser Eigenschaft 1) (am

ausgedehntesten) zum Bleichen, d. h. Zerstören von Farbstoffen verwandt. Dabei wirkt es entweder unmittelbar wasserstoffentziehend oder oxydirend: $Cl_2 + H_2O = O + 2HCl$. Stickstoffhaltige organische Stoffe werden in Folge von Substitution durch Chlor gelb gefärbt. In gleicher Weise benutzt man es 2) zur Desinfection, 3) zur Erzeugung weisser Muster auf türkischrothgefärbtem Zeuge. Seine Affinitätsstärke wird verwerthet in der Fabrikation von 4) Jod, 5) rothem Blutlaugensalz, 6) Kaliumpermanganat u. A. Als ausgezeichnetes Lösungsmittel wirkt es bei der 7) Gold- und Platingewinnung, 8) der Entzinnung von Weissblechabfällen. Es dient 9) zur Darstellung wichtiger Präparate, z. B. Chloroform, Chloral u. A., ferner in der Medicin. Statistik. 1874 wurden in Grossbritannien und England 85000 T. Chlorkalk im Werthe von 6000000 M. erzeugt. Davon stellte man etwa zwölf Siebzehntel (in 47 Fabriken) nach dem Verfahren von Weldon (s. unten), je zwei Siebzehntel nach dem älteren und nach dem von Dunlop, ein Siebzehntel nach dem von Deacon dar.

Chlormagnesium, Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, ausgezeichnet durch grosse Hygroscopicität, Leichtlöslichkeit (und Leichtzersetzbarkeit bei hoher Temperatur in Magnesia und Salzsäure). — Es wird noch nicht dem Umfange seines Vorkommens entsprechend verwandt 1) zu Desinfectionsmassen, z. B. der Süvernschen (Kalk, Theer, Magnesiumchlorid), 2) zu Sorelschem Cement, (versuchsweise 3) zum Klären und Neutralisiren des Zuckersaftes), neuerdings 4) ausgedehnt namentlich in England als Zusatz zu den Schlichten in der Weberei.

Die Schlichtmaterialien, Stärke, Isländisch- oder Caragheenmoosskleister, mit denen man die Fäden tränkt, um sie fester zu machen, schimmeln und trocknen leicht. Man stellte die Webstühle daher in feuchte Räume und schädigte dadurch wie durch die entwickelten schädlichen Zersetzungsproducte die Gesundheit der Arbeiter. Der Zusatz von Magnesiumchlorid schützt die Schlichten vor Zersetzung, hält sie vermöge der Hygroscopicität dieses Salzes feucht und absorbirt das von den Arbeitern ausgedunstete Ammoniak.

Es ist auch 5) an Stelle von Calciumchlorid und Manganchlorid zur Darstellung von Bariumchlorid benutzt. 6) Zur Darstellung von Salzsäure (Balard) beim Erhitzen mit Wasserdampf: $MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO$ hat man es noch nicht ausgedehnt verwandt, weil die Zersetzung un-

vollständig und die erfolgende Salzsäure zu verdünnt ist. Auch die Vorschläge zur Benutzung für metallurgische Zwecke, zur Darstellung von Chlor (mit Braunstein) und zur Wiederbelebung des Braunsteins nach Weldon haben noch keinen Eingang gefunden. Preis (in Stassfurt) 60 M. für die Tonne.

Schwefelsaures Magnesium. Magnesiumsulfat $SO_2 . O_2Mg$ kommt als Bittersalz, $SO_2 . O_2Mg . 7 H_2O$, und als „Blockkieserit" in Gestalt von schmutzigweiss aussehenden Parallelipeden oder Cylindern von 25—30 Kg. in den Handel. Kieserit enthält 55—60 Proc. Magnesiumsulfat, 8—10 Proc. Calciumsulfat (freie Anhydritkrystalle), 2—4 Proc. Natriumchlorid, 0—0,5 Proc. Magnesiumchlorid, 0—0,5 Proc. unlösliche Stoffe (Mergel, Boracit u. s. w.), Rest Wasser. Also ein unreines Bittersalz mit 3—3½ Mol. Krystallwasser. — Es wird namentlich 1) zum Appretiren (d. h. erschweren) der Zeuge, 2) in der Medicin (Bittersalz) verwandt. Weil es das billigste Sulfat (enthält 49 Proc. Schwefelsäure) ist, benutzt man es an Stelle der theueren Schwefelsäure zur Fabrikation von 3) Glaubersalz, von 4) Alaun, von 5) Blanc fixe (Bariumsulfat), von 6) Annaline oder Perlweiss (gefälltes Calciumsulfat), 7) zum Füllen der Papiermasse, 8) zur Darstellung des zu gleichen Zwecken verwandten Magnesiaweiss (Gemisch von Magnesia und Perlweiss, bezghw. Blanc fixe), 9) zum Düngen (besser als Gyps), vorschlagsweise zur Darstellung künstlicher Steinmassen (Magnesiumsulfat und Aetzkalk). Versuche, das Ammoniak aus den Gas- und Cloakenwässern mit Monocalciumphosphat und Magnesiumsulfat als Ammonmagnesiumphosphat zu fällen, sind bislang erfolglos geblieben. Preis: 3—8 M. für die Tonne.

Rohstoff. Die mineralische wie die organische Natur liefern in dem festen und flüssigen Theil der Erdrinde von den Alkalien vorzugsweise die Carbonate, Nitrate und Chloride des Kaliums und Natriums. In zugänglichster Form sind Natriumsalze vorhanden und zwar 1) (am reichsten) als Natriumchlorid (wenig Bromid und Jodid) im Meerwasser, dem aus diesem durch freiwillige Krystallisation entstandenen Steinsalz und den aus letzterem herstammenden Salzquellen (Soolen), Salzseen, Salzsümpfen, Salzefflorescenzen (Steppen-

salz) und Salzpflanzen; 2) als Natriumnitrat in den Salpeterlagern Südamerikas (Peru, Chili); 3) als Natriumfluorid im Kryolith (auf Grönland); 4) (in geringem Umfange) als Natriumcarbonat, welches aus den sog. Salzsteppen auswittert oder aus Salzseen krystallisirt oder aus Salzpflanzenasche gewinnbar ist. — Von Kaliumsalzen ist technisch am leichtesten gleichfalls 1) das Chlorid und zwar wie Natriumchlorid aus dem Meerwasser und dessen Derivaten, aber in weit geringerem Umfange als dieses, zu gewinnen. Auch das 2) Nitrat ist wie Natriumnitrat, aber ebenfalls in geringerer Menge als dieses, im (indischen) Salpeter gegeben. 3) Ausgedehnt, aber sehr vertheilt und daher nur kostspielig gewinnbar, werden organische Kaliumsalze von allen Landpflanzen geliefert. Man kann sie bei der Verbrennung von Holz, häufig auch als Nebenproduct in Gewerben, welche Pflanzenstoff anderweitig verarbeiten, z. B. in der Zucker-, Wein-, Wolleindustrie, in Gestalt des Carbonats erhalten. Noch schwieriger gewinnbar sind Kaliumverbindungen aus kaliumhaltigen Mineralien, z. B. Feldspath.

Demnach liefert das Meer und seine Derivate (Steinsalz, Soolen u. s. w.) vorzugsweise Natrium- (daneben auch Kalium-) verbindungen und zwar vorherrschend als Chloride, wenig als Sulfate, Bromide, Jodide und Carbonate. Die feste Erdkruste liefert dagegen mehr Kalium- (daneben auch Natrium-) verbindungen, die ersteren als organische Salze, welche sich bequem (durch Veraschung) in Carbonate überführen lassen. — Das Meerwasser und seine Derivate enthalten ausser den Alkalisalzen noch Magnesiumverbindungen, namentlich Sulfat und Chlorid. In den von der festen Erdkruste gelieferten Rohstoffen sind gleichfalls mitunter andere Bestandtheile (Aluminium, Jod, Fluor) vorhanden. Dieser Umstand, sowie die bei der chemischen Verarbeitung jener Rohstoffe benutzten Hülfsstoffe (Schwefelsäure, Kalk) bedingen die Entstehung von zahlreichen (Nichtalkali-) Nebenproducten in dieser Industrie. (S. nebenstehende Tabelle.)

Das Meerwasser enthält 96,470 Proc. Wasser, 2,700 Proc. Natriumchlorid, 0,360 Proc. Magnesiumchlorid, 0,230 Proc. Magnesiumsulfat, 0,140 Proc. Calciumsulfat, 0,070 Proc. Kaliumchlorid, 0,003 Proc. Calciumcarbonat, 0,002 Proc. Magnesiumbromid (Regnault). Diese Salze, besonders die des Kaliums und Magnesiums, sind in den Derivaten des Meerwassers, zu mannigfachen Doppelsalzen verbunden, vorhanden. Die Steinsalzlager enthalten

Uebersicht der Alkaliquellen:

Quellen			Producte		
			Kaliumsalze	Natriumsalze	Andere Verbindungen (Nebenproducte)
Meer und seine Derivate	mineralischer Rohstoff	Steinsalz, Soolen Meerwasser, Seen, Steppen u. s. w.	Kaliumchlorid	(Natriumcarbonat) Natriumchlorid	Magnesiumsulfat Magnesiumchlorid Magnesiumbromid (Brom)
	organischer Rohstoff	Meerespflanzen (Algen) Salzbodenpflanzen	Kaliumchlorid Kaliumjodid (Kaliumsulfat)	(Natriumsulfat) Natriumcarbonat	
Festland	mineralischer Rohstoff	Salpeter Kryolith (Feldspath)	Kaliumnitrat Kaliumcarbonat	Natriumnitrat andere Natriumsalze	Aluminiumverbindungen (Alaun)
	organischer Rohstoff	Pflanzen Melasse Wollschweiss	Kaliumcarbonat (Kaliumchlorid und sulfat)	(Natriumcarbonat)	

dieselben nicht immer alle, selten im gleichen Verhältniss, weil die Abscheidung nicht immer an der gleichen Stelle vollständig stattfand oder (meist) ein mehr oder weniger grosser Theil der leicht löslichen Salze nachträglich wieder gelöst und entfernt wurde. Die Soolen sind in Folge dessen in der Regel noch verschiedener vom Meerwasser als die Steinsalzlager. In den Salz- und Meerespflanzen bezhgw. in deren der Verarbeitung unterworfenen Asche (Kelp, Varech, Barilla, Blanquette u. s. w.) ist das procentische Verhältniss der einzelnen Bestandtheile bedingt durch die physiologischen Functionen der Pflanze und die Verbindungsform der Salze zum Theil ein anderes, als die Salze des Meerwassers zeigen. Die Meerespflanzen nehmen z. B. verhältnissmässig viel Jodide auf, sie, sowie die auf mit Salzwasser getränktem Boden gewachsenen Pflanzen enthalten die Alkalien grösstentheils an organische Säuren gebunden, daher in der Asche als Carbonate; sie nehmen keine Magnesiumsalze auf. — In den vom Meerwasser unmittelbar herrührenden Rohstoffen (Meerwasser, Steinsalz, Soolen, Steppensalz u. A.) herrscht Kochsalz vor, dann folgt der Menge nach Magnesiumchlorid, dann Magnesiumsulfat, darauf Kaliumchlorid und Calciumsalze, dann die Bromide (grösstentheils Magnesiumbromid). Die Jodide sind in so geringer Menge vorhanden, dass sich ihre Gewinnung nur aus den natürlichen Ansammlern derselben, den Algen, verlohnt.]

Nitrate entstanden und entstehen überall da, wo stickstoffhaltige, organische Stoffe bei Zutritt warmer, feuchter Luft (daher in poröser, lockerer Erdschicht) mit Alkalien oder alkalischen Erden in Berührung kommen. Dabei bildet sich zunächst Ammoniak, welches darauf zuerst zu salpetriger Säure, dann zu Salpetersäure oxydirt wird. Atmosphärischer Stickstoff wirkt bei der Salpeterbildung nicht mit. [Die in neuerer Zeit aus der Atmosphäre durch Oxydation mittelst Ozon gewonnene Salpetersäure entstammt wahrscheinlich dem Ammoniak der ersteren.] Salpeter lässt sich daher auch künstlich (Plantagensalpeter) erzeugen. Vor Entdeckung der Natriumnitratlager in Südamerika wurden erhebliche Mengen auf diese Weise dargestellt. Die Bildung in einer Gegend ist eine um so raschere und ergiebigere, je höher die Temperatur der Luft ist und je weniger Regen, der den eben gebildeten Salpeter wieder fortwaschen würde, dort fällt. Daher erklärt sich der Reichthum der Tropen (Indien, Südamerika) an Nitraten und die grössere Schwierigkeit, ihn im nördlichen Europa zu erzeugen. — Die Natur liefert grössere Mengen des weniger werthvollen Natriumsalzes (Peru, Chili), als der gesuchteren Kaliumverbindung (Indien). [Auch salpeterreiche Pflanzen, wie Amaranthus Blitum, Amaranthus atropurpureus und melancholicus sind zur Salpetergewinnung in Vorschlag gebracht worden.]

Die ursprüngliche Quelle der vom Festland gelieferten Kaliumverbindungen sind die verschiedenen Feldspatharten (wesentlich Kalium-Aluminiumsilicat). Aus diesen nehmen die Pflanzen das durch Verwitterung derselben assimilirbar gewordene Kalium in reicher Menge auf, sammeln es in sich an und werden dadurch eine bequemer (durch Veraschung) ausbeutbare Quelle für Kaliumcarbonat als Feldspath. Die Veraschung ist aber nur dann ein

oeconomisches Verfahren, wenn das Product dabei als Nebenproduct entweder bei der Wärmeerzeugung mittelst Holz oder bei sonstiger Verarbeitung und Verwendung von Pflanzenstoff gewonnen wird. — Eine Gruppe von Industrien verarbeitet Pflanzensaft (in dem die Kaliumsalze bekanntlich enthalten sind) auf Stärke, Zucker, Wein, Alkohol und Essig. Bei der Gewinnung des Zuckers aus Rüben sammeln sich die Alkalien in der letzten Mutterlauge, aus der sich durch Krystallisation kein Zucker mehr bequem gewinnen lässt (Melasse), an. Man verwandelt zunächst, um die grosse Menge des darin noch enthaltenen Zuckers nutzbar zu machen, diesen durch Gährung in Alkohol und destillirt letzteren ab. Der Destillationsrückstand (die Schlempe) enthält alles in den Rüben vorhanden gewesene Kalium und ist daher, nachdem er eingetrocknet und zur Verwandelung der organischen Kaliumsalze in Carbonat geglüht worden ist (Schlempekohle), ein sehr geeignetes Material zur Gewinnung von Pottasche. Der Traubensaft enthält Monokaliumtartrat. Dieses findet sich in Abfällen der Weinbereitung (Weinhefe, Weingeläger und Weintrester). Bei der Gewinnung von Alkohol aus Wein durch Destillation des letzteren findet es sich, mit anderen Stoffen vermischt, im Rückstande wieder und kann leicht auf Kaliumcarbonat verarbeitet werden. — Bei der Schafzucht sammelt sich das den Thieren in dem Futter gereichte Kalium im Schweisse ihrer Wolle an. Man kann es daher beim Waschen der letzteren verhältnissmässig leicht gewinnen.

Fabrikation. Uebersicht. Verlangt werden (s. oben) in grösster Menge 1) die Carbonate. Die Natur liefert dieselben nicht in sehr grossem Umfange. Am leichtesten, aber nur kostspielig gewinnbar (durch Veraschung von Landpflanzen, Holz) ist das Kaliumcarbonat. Schwieriger (aus Salzpflanzenasche, durch Auswitterungen aus Seen) das Natriumsalz. Das erstere ist darum zunächst das billigere und deshalb auch ursprünglich und vorwiegend lange benutzte. — Verlangt wird 2) Kaliumnitrat. Die bis Anfang dieses Jahrhunderts der Natur direct (indischer Salpeter) und indirect (Plantagen-Salpeter) abgewonnenen Mengen reichen der Nachfrage gegenüber nicht aus. 3) Die Chloride und Sulfate, sowie Natriumnitrat, werden von der Technik lange nicht in dem Umfange begehrt, wie die Natur sie bietet. Die Industrie hat daher die Aufgabe: A. Den von der Natur in Fülle gebotenen Rohstoff (s. o.) zu gewinnen, dann: B. Durch geeignete Umsetzungen aus den weniger begehrten Verbindungen, den beiden Chloriden und Natriumnitrat, die begehrtesten Producte, die beiden Carbonate und Kaliumnitrat, darzustellen.

A. Bei der Gewinnung des Rohstoffs aus der Natur handelt es sich nicht nur um mechanische Vorgänge. Meist

sind Salzgemische oder Doppelsalze zu zerlegen oder mit einander umzusetzen (s. Stassfurter Industrie) und die abgeschiedenen Verbindungen durch Krystallisation und auf andere Weise zu reinigen. — Bei der Verarbeitung von pflanzlichem oder thierischem Rohstoff geht der Abscheidung eine Ueberführung des an organische Säuren gebundenen Alkalis in Carbonat voran.

B. Bei der Umsetzung a) der Chloride in Carbonate wird zunächst aus ersterem in der Regel durch Schwefelsäure Sulfat unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure fabricirt: $2\,NaCl + SO_2(OH)_2 = SO_2(ONa)_2 + 2\,HCl$. Durch Glühen des Sulfats mit Kohle und Calciumcarbonat bildet sich daraus, unter gleichzeitiger Entstehung von Natriumhydroxyd, Kohlenoxyd und Calciumsulfid, Bialkalicarbonat. Durch Auslaugen der Masse wird eine an letzterem reiche Lösung gewonnen, aus der man dasselbe durch Concentration und Krystallisation abscheidet. Die gleichzeitig erhaltene Salzsäure wird auf Chlorverbindungen, namentlich Chlorkalk, die schwefelreichen Calciumsulfidrückstände werden auf Schwefel und Hyposulfite verarbeitet. Die Industrie umschliesst daher eine ganze Gruppe von Fabrikationen. — b) Die Darstellung des Kaliumnitrates aus Natriumnitrat wird gegenwärtig fast ausschliesslich mit Hülfe von Kaliumchlorid vollzogen (s. nebenstehende Tabelle).

Die obige Fabrikationsweise der Carbonate wurde für das Natriumsalz (sie ist erst in neuerer Zeit für Kaliumcarbonat angewandt) zur Zeit der Continentalsperre, als die Einfuhr von natürlicher Soda in Frankreich sehr erschwert war, von Le Blanc genau in der Weise gelehrt, wie dieselbe noch heute fast ausschliesslich betrieben wird. Der Process verläuft sicher und gewahrt eine reiche Ausbeute (12—15 Proc. Verlust), er ist aber namentlich dadurch weitlaufig, dass man durch das Erforderniss von zum Theil umstandlich darzustellenden Hulfsstoffen (Schwefelsaure), ferner durch die Gewinnung zahlreicher Nebenproducte gezwungen ist, gleichzeitig noch mehrere Fabrikationen zu betreiben. Dieser Umstand, sowie der andere, dass die zur Darstellung des Natriumsulfats verwandte Schwefelsaure zum grossen Theil verloren geht (nur ein Theil des darin enthalten gewesenen Schwefels ist aus den Laugenruckständen wieder gewinnbar), haben zahlreiche (mehr als 40) Vorschläge zu einfacherer Darstellung von Soda aus Kochsalz hervorgerufen. Von allen diesen haben anscheinend nur das Hargreave'sche Verfahren einer billigeren Darstellung von Sulfat, mit Hulfe von Schwefligsaureanhydrid an Stelle von Schwefelsaure (s. d.), möglicherweise auch der sog. Ammoniakprocess (s. d.) Aussicht, eine ausgedehntere Aufnahme zu finden.

Uebersicht der Gewinnung der Alkaliverbindungen und der dabei erhaltenen Nebenproducte

(Mit annähernder Angabe der relativen Grösse der einzelnen Industrien.)

A. Unmittelbar aus der Natur				B. Durch chemische Umsetzungen	
a) aus der mineralischen		b) aus der organischen		a) Darstellung von Carbonaten $CO(ONa)_2$ u. $CO(OK)_2$	b) Darstellung von Kalium-nitrat $NO_2.OK$
α) dem flüssig. Theil der Erdkruste entstammend. Verarbeitung von:	β) dem festen Theil der Erdkruste entstammend. Verarbeitung von:	α) dem flüssig. Theil der Erdkruste entstammend. Verarbeitung von:	β) dem festen Theil der Erdkruste entstammend. Verarbeitung von:	α) nach Le Blanc: Aus Natriumchlorid und Kaliumchlorid mit Nebengewinnung von 1) Sulfat und Salzsaure. 2) Chlorkalk, Kaliumchlorat und anderen Chlorsauerstoffverbindungen. 3) Aetzalkali. 4) Monoalkalicarbonat. 5) Schwefel. 6) Hyposulfiten.	aus Natriumnitrat und (meist) Kaliumchlorid.
1) Steinsalz auf **NaCl**, KCl, Br. [$SO_2(ONa)_2$, $MgCl_2$, $SO_2.O_2Mg$.]	5) Chilisalpeter auf $NO_2.ONa$, (J).	10) Meerespflanzenasche auf **J**, **KCl**, $CO(ONa)_2$ (S).	12) Holzasche auf $CO(OK)_2$.	β) Auf anderem Wege: Mit Hülfe von Schwefligsaureanhydrid an Stelle von Schwefelsaure (Hargreave's Process).	
2) **Meerwasser** auf **NaCl**, (KCl, $SO_2(ONa)_2$, Br).	6) Indischem Salpeter auf $NO_2.OK$.	11) Salzbodenpflanzen auf $CO.(ONa)_2$ [$SO_2(ONa)_2$].	13) Rübenmelasse auf **$CO(OK)_2$**, KCl, $CO.(ONa)_2$ [$SO_2(ONa)_2$].	Mit Hülfe von Ammoniak (Ammoniaksodaprocess).	
3) Salzquellen auf **NaCl**, [KCl, $SO_2(ONa)_2$, (Br)].	7) Künstlicher Salpetererde auf $NO_2.OK$.		14) Schafwollschweiss auf $CO.(OK)_2$.		
[4) Natronquellen und Seen auf $CO(ONa)_2$].	Kryolith auf $CO.(ONa)_2$, Thonerde-Verbindungen, [im X. Abschnitt beschrieben].				
	8) [Auswitterungen von Soda auf $CO(ONa)_2$].				
	[9) Feldspath auf $CO.(OK)_2$ und Thon-				

Statistik der Fabrikation. Von dem Meer und seinen Derivaten wird am ausgedehntesten noch heute das Meerwasser, die ursprüngliche Salzquelle, ausgebeutet. Dasselbe birgt eine Salzmasse von dem sechsfachen Rauminhalt der Alpen. Man betreibt die Verarbeitung des Meerwassers besonders am atlantischen, mittelländischen und adriatischen Meere bis zum 48° n. Br. Frankreich gewinnt fünf Sechstel seines Salzes: 15000 T., Portugal 25000 T., Oestreich am adriatischen Meere 75000 T. — Ihm zunächst stehen die Steinsalzlager, besonders diejenigen, welche die leichtlöslichen Kaliumsalze noch enthalten (Stassfurt). Diese letzteren, besonders das Kaliumchlorid, haben die theuerere Pottasche aus vielen ihrer Verwendungen verdrängt. In dem in diesen Lagern vorkommenden Magnesiumbromid hat sich eine neue ergiebige Bromquelle erschlossen. — Die Verarbeitung vieler, namentlich leichter (dünner) Soolen, ist durch die Auffindung ausgedehnter Steinsalzlager unmöglich geworden. — Von den Salzpflanzen sind die im Meere gewachsenen (Algen und Tange) arm an Carbonat, reich an Kalium- und Natriumchlorid und -jodid, die auf mit Meerwasser getränktem Boden gewachsenen sind umgekehrt sodareich und enthalten wenig Kaliumsalze. Die Industrie von Meerpflanzenasche (Kelp, Varech), welche ursprünglich der Soda, dann nach Erfindung des Le Blanc-Verfahrens (s. d.) und vor Entdeckung der Stassfurter Abraumsalze der Kaliumsalze wegen betrieben wurde, stellt jetzt als Hauptproduct das sehr begehrte Jod dar. 12 Fabriken bei Glasgow, 2 in Irland, 2 in Frankreich (Brest und Cherbourg). Der Verbrauch von Soda aus Landsalzpflanzen sowie aus allen anderen Quellen natürlicher Soda-Auswitterungen von Soda, Sodaseen, ist gegenwärtig durch die verhältnissmässig billige Darstellung von Soda aus Natriumchlorid auf das Gebiet ihrer Gewinnung zurückgedrängt worden, während die Ausführung des Le Blanc-Processes mit den vielen in ihn verwobenen Nebenindustrien (Sulfat, Salzsäure, Chlorkalk, Schwefel u. s. w.) nächst der des Hütten- und Salinenbetriebs von allen chemischen Fabrikationen die grösste Ausdehnung besitzt.

In grossem Umfang wird auch die Verarbeitung des grönländischen Kryoliths (auf Thonerdepräparate und Soda) namentlich in Amerika betrieben.

Die ursprünglichen Quellen von Kaliumnitrat, indischer und künstlicher (Plantagen-) Salpeter, sind durch die Auffindung der grossen Natriumnitratlager (jodhaltig) in Südamerika (Chili, Peru) und die Einführung geeigneter Methoden, das Natriumsalz leicht in Kaliumsalpeter überzuführen (Conversionssalpeter), zum Theil fast verlassen, zum Theil werden sie jetzt in geringerem Umfange ausgebeutet. Plantagensalpeter stellt man nur noch in kleinem Maassstabe in Schweden, Russland und Spanien dar. Die Einfuhr von indischem Salpeter ist eingeschränkt.

Von den fünf Hauptquellen der Pottasche: Feldspath, Holzasche, Rübenasche (Schlempekohle), Schafwollschweiss und Chlorkalium sind die zwei ersteren, namentlich die Holzasche, ursprünglich ausschliesslich, die drei letzteren erst in neuerer Zeit, das Kaliumchlorid erst seit Auffindung des Stassfurter Abraumsalzlagers ausgebeutet.

Sie haben den Feldspath als Rohstoff vollständig verdrängt und auch die Verarbeitung von Holzasche erheblich eingeschränkt. Aus dieser wird gegenwärtig kaum noch die Hälfte aller producirten Pottasche (in Nordamerika, Russland, Ungarn, Galizien, Illyrien) erzeugt. Die Ausfuhr von Holzpottasche aus den beiden Ländern grösster Production (Russland und Amerika) fiel in den letzten Jahren um die Hälfte bezghw. zwei Drittel. Diese Umgestaltung hat vorzugsweise das Kaliumchlorid, welches hauptsächlich in Deutschland (Frankreich, England) auf Pottasche verarbeitet wird, bewirkt. Deutschland liefert nach diesem Verfahren gegenwärtig von allen Ländern die grösste Menge Pottasche (7250 T.). Nächst der Holzasche kommt die Schlempekohle, deren Verarbeitung am ausgedehntesten im nördlichen Frankreich (Belgien, Deutschland, Oestreich) betrieben wird. Sie liefert ein natriumcarbonathaltiges und daher von allen Pottaschensorten am wenigsten begehrtes Product. [Die in Frankreich bei der Alkoholgewinnung aus Wein jährlich gewonnenen 9 – 10 Mill. Hl. Schlempe werden jetzt nicht mehr auf Pottasche, sondern vortheilhafter auf Weinstein und Weinsäure verarbeitet.] — Die Ausbeutung der Schafwolle (Frankreich, Belgien, Deutschland, Oestreich) ist leider nur in Gegenden intensiver Wollzucht möglich.

Uebersicht der Herkunft und (annähernd) relativen Grösse der Gewinnung der in diesen Industrien erhaltenen Producte.

Producte:	Gewonnen: als Hauptproduct bei der Verarbeitung von	als Nebenproduct bei der Verarbeitung von	ausserhalb dieser Industrie
Pottasche	1) Holzasche. 2) Rübenasche. 3) Schafwollschweiss. 4) Chlorkalium (Le Blanc).		
Aetzkali	[1) Holzasche.] 2) Chlorkalium.		
Salpeter	1) Chilisalpeter und Chlorkalium. 2) Indischem Salpeter. [3) Künstlicher Salpetererde.]		
Schwefelsaures Kalium	Chlorkalium.	Schlempekohle, Holzasche, Meerpflanzenasche.	

Producte:	Gewonnen:		
	als Hauptproduct bei der Verarbeitung von	als Nebenproduct bei der Verarbeitung von	aus dieser
Chlorkalium	Steinsalz.	Meerwasser [Kelp Rübenasche, Schafwollschweiss, Soole].	
Chlorsaures Kalium	Chlor (Le Blancprocess) u. Chlorkalium.		
Soda	Kochsalz (Le Blanc). [Natronseen, Salzpflanzenasche, Ziekerde.]	Kryolith [Rübenasche, Schlempekohle, Meerpflanzenasche].	
Saures kohlensaures Natrium	Kochsalz (Le Blanc).		
Aetznatron	Kochsalz (Le Blanc).		aus Na
Chilisalpeter	Chilisalpeter.		
Glaubersalz	Kochsalz [Mineralquellen, einigen russischen Seen, Lagern in Spanien].	Steinsalz, Meerwasser [Soole].	bei der lung Salpet
Kochsalz	Steinsalz, Meerwasser, Soole.	[Meerpflanzenasche, Salzpflanzen, Salpeter].	
Unterschwefligsaures Natrium	Sulfat (auf Soda nach Le Blanc).		
Schwefelsaures Magnesium		Steinsalz, Meerwasser [Soole].	[aus
Chlormagnesium		Steinsalz, Meerwasser [Soole].	[aus
Jod	Meerespflanzenasche.	Chilisalpeter.	[bei der lung Fr phorite]
Brom		Steinsalz [Soole, Meerwasser].	
Schwefel		Meerespflanzenasche.	aus ged Schwef

Ergebniss der Tabelle. Pottasche wird in grösstem Umfange aus Kaliumchlorid (nach Le Blanc) und aus Holzasche, nachstdem aus Schlempekohle, dann aus Schafwollschweiss dargestellt. Salpeter wird in grösster Menge aus Chilisalpeter und Chlorkalium, in kleinerer aus indischem Salpeter, in noch geringerem Umfange aus kunstlicher Salpetererde gewonnen. Schwefelsaures Kalium stellt man vorherrschend aus Chlorkalium und Schwefelsaure dar. Der Versuch, die letztere wie bei der Natriumsulfatbildung durch Magnesiumsulfat (Kieserit) zu ersetzen, ist bislang nicht den öconomischen Anforderungen entsprechend gelungen. Die als Nebenproduct gewonnenen Mengen kommen nicht in Betracht. Chlorkalium wird in überwiegend grösster Menge aus der Abraumschicht der Steinsalzlager, namentlich des Stassfurter Lagers gewonnen. Bis zur Entdeckung des letzteren bildeten die Mutterlauge des Meerwassers und die Meerpflanzenasche die Hauptquelle. Soda stellt man fast ausschliesslich nach der Vorschrift von Le Blanc dar. Alle natürliche Soda (aus Sodapflanzen, Sodaerde, Sodaseen) wird im Bereich ihrer Gewinnung verbraucht. [Ob der neue sog. Ammoniakprocess das Verfahren von Le Blanc aus dem Felde schlagen wird, lasst sich noch nicht feststellen.] Von den Quellen, denen Soda als Nebenproduct entspringt, ist die bedeutsamste, namentlich für Amerika, der Kryolith. Glaubersalz wird in grösster Menge aus Kochsalz und Schwefelsaure, neuerdings an Stelle der letzteren mit dem billigeren Schwefligsäureanhydrid dargestellt. Erhebliche Mengen gewinnt man auch aus den Meerwassermutterlaugen durch Umsetzung des in diesen enthaltenen Kochsalzes und Magnesiumsulfates bei niedriger Temperatur, immer grössere Mengen auch aus den in gleicher Weise bei der Verarbeitung des Stassfurter Abraumsalzes abfallenden Kochsalz und Kieserit. Kochsalz wurde ursprunglich ausschliesslich und wird noch in grosstem Umfange aus dem Meere, nachstdem aus dem Steinsalz, dann aus Soolen gewonnen. Das Steinsalz ist als Kochsalz am ungeeignetsten, man verwendet es vorwiegend in der Technik. Bei der Umsetzung von Natriumnitrat mit Kaliumchlorid gewinnt man als Nebenproduct das reinste Kochsalz. Die Magnesiumsalze werden in einer die Nachfrage weit übersteigenden Menge als Nebenproduct bei der Verarbeitung der Mutterlaugensalze, des Steinsalzes und des Meerwassers erhalten. Brom, früher vorzugsweise aus dem daran reichen todten Meere abgeschieden, gewinnt man jetzt in grosser Menge bei der Verarbeitung der Mutterlaugensalze der Steinsalzlager (Stassfurt), in geringerer als Nebenproduct bei der Jodgewinnung aus Meerespflanzenasche. Jod wird noch in grösster Menge aus der Asche der Meeresalgen, in erheblicher neuerlich auch aus dem Chilisalpeter erhalten.

Ausführung. Die in der Mehrzahl der hierhergehörigen Industrien vorkommende Zerlegung von Salzgemischen durch Krystallisation beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Salze; [Calciumsulfat ist z. B. sehr schwer, Magnesiumbromid sehr leicht löslich], und zwar namentlich auf der gleichen oder verschiedenen Löslichkeit in

kaltem und heissem Wasser. [Natriumchlorid verhält sich unter beiden Verhältnissen ziemlich gleich, Kaliumchlorid ist dagegen bei höherer Temperatur viel löslicher, als bei niedriger.]

100 Gewichtstheile Wasser lösen:	Natriumchlorid	Natriumsulfat		Magnesiumsulfat		Kaliumchlorid
		wasserfrei	krystallisirt	wasserfrei	krystallisirt	
bei $18^3/_4$ °C.	36,2	17,2	49,8	33,7	105,8	34,5
„ 25° „	36,4	28,4	100,0	39,8	138,5	36,0
„ 33° „	36,7	51,0	332,6	44,8	171,1	38,6
„ 50° „	37,0	47,3	264	54,7	259,0	43,8
„ 100° „	39,0	42,5	207	74,0	656,0	56,5

Dem Natriumchlorid ähnliche Salze scheiden sich daher beim Eindampfen ihrer Lösung in dem Maasse, als Wasser verdampft wird, ab. Sie lassen sich zum grössten Theil durch fortwährendes Herausnehmen aus der verdampfenden Lösung (durch „Soggen“) von den anderen, bei dieser Temperatur und dieser Concentration in Lösung beharrenden trennen. Unterbricht man das Soggen, sobald die Lösung eine gegenüber jenen anderen Salzen bei den herrschenden Temperaturgraden gesättigte ist, und lässt erkalten, so scheiden sich jetzt ausschliesslich die dem Kaliumchlorid ähnlichen Salze (Krystallisation bei niedriger Temperatur) und zwar bis auf diejenige Menge ab, welche bei gewöhnlicher Temperatur von dem Quantum der vorhandenen Flüssigkeit gelöst gehalten wird. Man kann nun wieder durch Soggen einen Theil des Soggesalzes rein abscheiden und durch rechtzeitiges Erkaltenlassen einen weiteren des in der Kälte krystallisirenden. Calciumsulfat, Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, auch Natriumsulfat und Natriumcarbonat lassen sich aussoggen; alle anderen: Kalium-, Magnesiumchlorid, die Bromide und Jodide bequemer durch Krystallisation aus der erkalteten, gesättigten Lösung gewinnen. Die beiden Alkalisulfate und Natriumcarbonat sind auch bequem umkrystallisirbar. Auf diesem Verhalten allein beruht die Verarbeitung des Meerwassers und seiner Derivate und die Lagerung der Salzschichten in den Steinsalzbergwerken:

Abscheidung der Salze in der Alkaliindustrie.

Abgeschieden durch Krystallisation		Soole	Meerwasser	Meerpflanzenasche (Kelp)	Steinsalz (freiwillig ausgeführt)
bei hoher Temperatur krystallisirt: (durch Soggen gewinnbar)	zuerst (am schwersten löslich)	Calciumsulfat und Natriumsulfat (Pfannenstein)	Calciumsulfat	(Schwerlösliche Salze konnten die Pflanzen nicht aufnehmen)	Calciumsulfat (Anhydrid), [unterste Schicht]
	später (leichter löslich)	Natriumchlorid		Natriumchlorid (wenig Kalium- und Natriumsulfat und Natriumcarbonat)	Natriumchlorid (Steinsalz), Magnesiumsulfat (Kieserit) [spätere Schicht]
bei niedriger Temperatur krystallisirt: (durch Erkaltenlassen der gesättigten Lösung gewinnbar)	zuerst (am schwersten löslich)	Kaliummagnesiumchlorid (Carnallit)		Kaliumchlorid	[oberste Schicht (Abraumsalz)] vorherrschend: Kaliummagnesiumchlorid (Carnallit)
	später (leichter löslich)	Magnesiumchlorid [Magnesiumbromid]		Kaliumjodid, [Kaliumbromid.]	[oberste Schicht (Abraumsalz)] Magnesiumchlorid und -bromid

Die Zerlegung der Doppelsalze gründet sich meistens darauf, dass diese in der Regel durch Behandlung mit Wasser gespalten werden:

Aus einer Lösung von Magnesiumchlorid lässt sich Kaliummagnesiumchlorid umkrystallisiren, aus einer wässerigen Lösung dieses Doppelsalzes krystallisirt zuerst Kaliumchlorid, darauf, weil nun eine Magnesiumchloridlösung vorhanden ist, wieder Kaliummagnesiumchlorid. — Gleichzeitig ausgeschiedene Salze trennt man durch das Waschen (Decken) mit einer gesättigten reinen Lösung des zu reinigenden Salzes.

Chemische Aufsicht. 1) **Pottasche** wird auf ihren Gehalt an Carbonat durch eine Kohlensäurebestimmung geprüft. Man verwendet dazu den von Fresenius und Will angegebenen (bei der Braunsteinprobe s. d. beschriebenen) oder einen ähnlichen Apparat. Den Alkaligehalt ermittelt man durch Titrirung mit Normalsäure und zwar am zweckmässigsten, um den bei Carbonaten mitunter schwierig zu erkennenden Farbenübergang des Lacmus besser beobachten zu können, durch Zusatz eines Ueberschusses von Säure, welcher nachher zurücktitrirt wird. Die Menge der verunreinigenden, unlöslichen Bestandtheile, der Chloride und Sulfate (fast ausschliesslich Kaliumsalze) wird in bekannter Weise bestimmt. Den Gehalt an Natriumcarbonat ermittelt man meist indirect durch Fällung des Kaliums als Platinkaliumchlorid oder Kaliumtartrat (Mohr) [der Weinstein wird dann durch Normalalkali gemessen]. Selten benutzt man zur Trennung von Kalium und Natrium die weniger genaue sog. indirecte Analyse*). 2) **Aetzkali** wird in entsprechender Weise untersucht. 3) **Kaliumsalpeter**. Die Hauptprüfung auf die Gegenwart fremder Salze, besonders von Natriumnitrat und Alkalichloriden wird entweder a) in rascherer, aber weniger genauer Weise auf empirischem Wege (besonders bei der Prüfung von Rohsalpeter) oder b) auf chemischem Wege (besonders bei raffinirtem Salpeter verwandt) ausgeführt. a) *auf empirischem Wege:* α) die sog. schwedische Probe von Schwarz (Probe auf den Bruch) beruht darauf, dass geschmolzener Salpeter einen um so strahligeren Bruch zeigt, je reiner er ist. Schon $2^1/_2$ Proc. Natriumchlorid oder Na-

*) S. Bolleys Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, Leipzig 1874, S. 186.

triumnitrat bewirken das Verschwinden des strahligen Gefüges; aber die Abnahme des letzteren ist dem Natriumchloridgehalt nicht proportional. β) die französische Methode von Riffault gründet sich auf die Thatsache, dass eine reine, bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Salpeterlösung aus einem vorliegenden Salpeter bei dieser Temperatur keinen Salpeter, sondern nur fremde Salze zu lösen vermag:

Behandelt man daher eine grössere Menge der gegebenen Probe wiederholt mit reinen Salpeterlösungen, so druckt das Gewicht des zurückbleibenden Salpeters den Gehalt der Probe an Kaliumnitrat aus. Man findet denselben erfahrungsmässig stets um 2 Proc. zu hoch (durch Verdunstung von Wasser der Lösung beim Filtriren, Trocknen u. s. w.). Fehlerquellen liegen ausserdem darin, dass die im Salpeter etwa enthaltenen Verunreinigungen, welche sich nicht in Salpeterlösung lösen (z. B. mechanische Beimengungen) als reiner Salpeter gefunden werden, ferner dass eine gesättigte Salpeterlösung nach der Aufnahme von Natriumchlorid wahrscheinlich in Folge theilweiser Umsetzung ($NO_2.OK + NaCl = NO_2.ONa + KCl$) im Stande ist, neue Mengen von Salpeter aufzunehmen. Dadurch sind Schwankungen bis zu $2\frac{1}{2}$ Proc. bedingt.

γ) Die östreichische Salpeterprobe von Huss gründet sich darauf, dass eine Salpeterlösung, sobald als die Temperatur unter den Sättigungspunkt fällt, Krystalle abscheidet:

40 Theile Kaliumnitrat in 100 Theilen Wasser von 56,25° C. gelöst, beginnen bei 25,31° C. zu krystallisiren. 40 Theile eines zu prüfenden Salpeters, unter obigen Verhaltnissen gelost, werden sich bei einer um so viel niedrigeren Temperatur abzuscheiden anfangen, als sie fremde Salze enthalten. Eine von Huss entworfene Tabelle gestattet, die Menge der letzteren aus der Temperatur, bei der die Krystallisation begonnen, abzulesen. Die Probe ist genau, wenn man das während des Lösens verdampfte Wasser wieder ersetzt, ferner die warme Lösung zur Entfernung unloslicher Stoffe, welche die Krystallisation beschleunigen würden, rasch filtrirt und das Thermometer genau controlirt.

b) *auf chemischem Wege.* Die Menge vorhandener Chlormetalle, Sulfate, unlöslicher Bestandtheile u. s. w. werden in bekannter Weise ermittelt. Das etwa vorhandene Natriumnitrat lässt sich leicht (Nöllner) dadurch abscheiden und ansammeln, dass man die gegebene Probe mit wenig Wasser befeuchtet, die dadurch gewonnene Lauge eintrocknet, durch Anfeuchten derselben von neuem das Natriumnitrat auszieht, wieder eintrocknet und so fortfährt, bis man eine sehr natriumnitratreiche Lösung besitzt; aus dieser krystallisirt Kaliumnitrat in Prismen, Kalium- und

Natriumchlorid in Würfeln mit Treppen, Natriumnitrat in Rhomboedern, die namentlich durch ihr Polarisationsverhalten leicht zu erkennen sind. Den Salpetersäuregehalt ermittelt man am einfachsten nach Gay-Lussac durch Verwandelung der Nitrate in Carbonate, indem man sie mit Zucker oder Graphit, Oxalsäure, Holzkohle (¹/₄ Th.) und Natriumchlorid (4 Th. zur Verdünnung) glüht und die Carbonate durch Titrirung bestimmt. Nach Pelouze oxydirt man mittelst der aus dem Salpeter ausgetriebenen Salpetersäure eine bestimmte, im Ueberschuss vorhandene Menge eines Eisenoxydulsalzes und ermittelt den nicht oxydirten Theil desselben mittelst Kaliumpermanganatlösung. Nach Reich wird die abgewogene Salpeterprobe mit der 4—6fachen Menge feinen Quarzpulvers gemengt und eine halbe Stunde lang im Platintiegel geglüht. Die Kieselsäure treibt die Salpetersäure aus. Die Menge derselben ergiebt sich daher aus der Gewichtsabnahme des Tiegels. 4) **Chlorkalium.** Den Gehalt an Kaliumchlorid bestimmt man in gewöhnlicher Weise (mit Platinchlorid).

5) **Soda.** *Rohsoda* wird meist a) auf den Gehalt an löslichen Salzen in bekannter Weise; b) auf die Alkalinität durch Titrirung mit Normalschwefelsäure (Alkalimetrie) untersucht; c) auf die Kausticität gleichfalls maassanalytisch, nachdem (in demselben Gefässe, in dem man titriren will) durch Bariumchlorid das Carbonat in Chlorid übergeführt ist; d) auf lösliche Schwefelverbindungen durch Titrirung mit Silberlösung, nachdem durch Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniak der Abscheidung anderer Silberverbindungen als Silbersulfid vorgebeugt ist; e) auf Chloride und f) Sulfate in bekannter Weise. Im letzten Falle wird die Menge des ausgeschiedenen Bariumsulfates häufig durch Messung ermittelt. *Raffinirte Soda* in ähnlicher Weise. 6) **Chilisalpeter** s. Kaliumsalpeter.

7) **Salzsäure.** Man ermittelt den Gehalt an Chlorwasserstoff durch Bestimmung des spec. Gewichts mittelst Aräometer. 8) **Chlorkalk** (Chlorimetrie). Die Probe Chlorkalk wird mit Wasser zerrieben und geschlämmt, bis alles Unlösliche schwebt, darauf die Lösung entweder (Penot, verbessert von Mohr) so lange mit einer titrirten Lösung von Natriumarsenit versetzt, bis Jodstärkepapier nicht mehr

gebläut wird. Einen zugesetzten Ueberschuss von Arsenit titrirt man mit Jodlösung zurück. — Oder: (Wagner) aus einer schwachen, mit Salzsäure angesäuerten Kaliumjodidlösung wird durch die Chlorkalklösung die dem Gehalte der letzteren entsprechende Menge Jod ausgeschieden und darauf diese letztere durch titrirte Natriumhyposulfitlösung mit Benutzung von Stärkekleister als Indicator bestimmt: $2\,J + 2\,SO_2 . S\,Na . O\,Na = 2\,Na\,J + S_4O_6Na_2 + 5\,H_2O$.

A. Gewinnung der von der Natur gelieferten Rohstoffe.

a) Verarbeitung von mineralischem Rohstoff.

α) Aus dem Meer und seinen Abkömmlingen.*)

1) Steinsalzindustrie.

Da, wo (selten) wie in Stassfurt (Provinz Sachsen), neuerdings in der Nähe von Schönebeck (daselbst) und in Kalucz (Ostgalizien) die Steinsalzbergwerke noch die leicht löslichen (Mutterlaugen-) Salze des Meerwassers enthalten, ist die Verarbeitung der letztern von der Gewinnung von Steinsalz getrennt.

I. *Verarbeitung der Natriumchlorid führenden Schichten.*

Erzeugnisse und Verwendung. Steinsalz, Kochsalz, NaCl (s. allgem. Th. d. Abschn. S. 316).

Weisses Steinsalz von Wieliczka enthält Spuren von Magnesiumchlorid; weisses Steinsalz von Berchtesgaden Spuren von Calciumchlorid und 0,15 Proc. Magnesiumchlorid. Gelbes Steinsalz von Berchtesgaden 0,07 Proc. Magnesiumchlorid; von Hall in Tyrol 0,25 Proc. Calciumchlorid, 0,12 Proc. Magnesiumchlorid und 0,20 Proc. Calciumsulfat; Knistersalz von Hallstadt Spuren von Kaliumchlorid und 1,86 Proc. Calciumsulfat; Steinsalz von Schwäbischhall 0,09 Proc. Kaliumchlorid und 0,28 Proc. Calciumchlorid. — Steinsalz ist wegen seiner Härte als Speisesalz nicht beliebt. Es wird daher vorwiegend in der Industrie (zu Soda u. s. w.) verwandt.

*) Herr Salinendirector Besser in Inowraclaw hatte die Güte, ausführliche Auskunft über den gegenwärtigen Stand dieser Industrie zu ertheilen.

Rohstoff. Steinsalz. Dasselbe kommt fast ganz rein in grosser Mächtigkeit und in den verschiedensten Formationen vor, bisweilen ist es mit Thon oder Mergel vermengt: Salzthon, Haselgebirge (Verarbeitung s. bei Soolen). Grosse Lager befinden sich in den Provinzen Brandenburg, Sachsen (Stassfurt und Erfurt), Posen, Schleswig-Holstein, in Baiern (Salzburg) Steyermark und Tyrol (Berchtesgaden, Hall, Hallein, Ischl), in Galizien (Wieliczka) und Siebenbürgen, Spanien (Catalonien), Amerika (viel); am ärmsten an Steinsalz ist Russland.

Das Werk in Wieliczka, etwa anderthalbmal so tief wie der Strassburger Münster hoch ist, befindet sich seit 800 Jahren in einem so ausgedehnten Betrieb, dass die Wege darin in Summa eine Länge von fast 700 Km. haben. Das Stassfurter Werk ist zweimal so tief wie der Strassburger Münster hoch ist.

Selten tritt das Steinsalz zu Tage, so dass man es steinbruchähnlich gewinnen kann. Meistens wird es durch Schachte und Stollen zugänglich gemacht. Der Salzbergbau ist dadurch relativ billig, dass 1) das Bergwerk keines Ausbaues (Zimmerwerkes) bedarf, es hält sich selbst (Pfeilerbau), dass 2) die Steinsalzlager gewöhnlich von einer Thonschicht umschlossen werden, welche verhindert, dass Wasser eindringen kann. Das Salz wird meist durch Schiesspulver abgesprengt. [Man meisselt und bohrt enge Canäle, in welche Pulver gefüllt und dieses durch einen Schwefelfaden entzündet wird.]

Mitunter, z. B. in Stassfurt und Kalucz, in den Salzstätten des nördlichen Pendschab in Ostindien lässt sich der freiwillige Krystallisationsprocess (aus dem Meerwasser) verfolgen. Zuerst, daher zu unterst, haben sich die bei verschiedenen Temperaturen fast gleich löslichen (Sogge-) Salze: Calciumsulfat und Natriumchlorid abgeschieden, zuletzt, und daher zu oberst liegend, die bei hoher Temperatur leicht, bei niedriger schwerer löslichen Kalium- und Magnesiumchloride und -sulfate in Gestalt mannigfaltiger Doppelverbindungen (Abraumsalz). Diese sind schichtweise durchsetzt von Schnüren der Soggesalze, welche in kleinen Mengen noch in der Lauge der leichtlöslichen Salze enthalten waren und daraus von Zeit zu Zeit abgeschieden wurden. Im Stassfurter Steinsalzlager sind ausser geringen Mengen von Strontium-, Lithium- und Schwefelverbindungen (Jod ist so gut wie gar nicht vorhanden) die wichtigsten bislang gefundenen Mineralien: Steinsalz: $NaCl$, Carnallit: $KCl, MgCl_2, 6H_2O$, Kieserit: $SO_2.O_2Mg, H_2O$, Anhydrit $SO_2.O_2Ca$, Kainit: $SO_2(OKa)_2, SO_2.O_2Mg. MgCl_2, 6H_2O$, Polyhalit: $2SO_2(O_2Ca), SO_2(O_2Mg), SO_2(OK)_2, 2H_2O$, Sylvin: KCl, Eisenglimmer: Fe_2O_3, welcher die Salze theilweise roth färbt, [Borneit: $B_8O_{30}Cl_2Mg_7$, Tachhydrit: $CaCl_2, 2MgCl_2, 12H_2O$, Astrakanit: $SO_2(ONa)_2, SO_2.O_2Mg, 4H_2O$, Glauberit $SO_2(ONa)_2, SO_2.O_2Ca$]. In den Carnalliten, Tachhydriten und Kainiten ist ein kleiner Theil des Magnesiumchlorids durch Magnesiumbromid vertreten. — Dem durchschnittlichen Mengenverhältniss nach enthält das Stassfurter

Steinsalzlager: Steinsalz 85,1 Proc., Carnallit 6,2 Proc., Anhydrit 3,7 Proc., Kieserit 3,3 Proc., Magnesiumchlorid 0,9 Proc., Polyhalit 0,8 Proc. Oder den einzelnen Salzen nach und abgesehen von den in geringerer Menge vorkommenden Verbindungen 85,1 Proc. Natriumchlorid, 4 Proc. Calciumsulfat, 3,1 Proc. Magnesiumsulfat, 2,6 Proc. Magnesiumchlorid, 1,7 Proc. Kaliumchlorid, 0,2 Proc. Bikaliumsulfat, 3,3 Proc. gebundenes Wasser. Die Salze sind in verschiedene Höhen (Regionen) vertheilt und geschichtet (Fig. 27). Man bezeichnet die I. unterste, etwa 330 M. mächtige Schicht reinen Steinsalzes nach den sie durchziehenden Anhydritschnuren als Anhydritregion, die darauf ruhende II., 62 M. mächtige, wenig Kalium- und Magnesiumsalze, aber Polyhalitschnure führende, nach den letzteren Polyhalitregion. Hierauf folgt III. die Kieseritregion, 56 M. mächtig, in der Banke von Kieserit (bis 0,3 M. stark) mit Steinsalzbanken wechsellagern, auf diese IV, die 42 M. mächtige, vorwiegend aus Carnallit bestehende werthvollste Carnallitregion.

	Anhydrit	Polyhalit	Kieserit	Steinsalz	Carnallit	Magnesiumchlorid
Die obersten 42 Mtr. bestehen aus	—	—	16	26	55	4
„ folgenden 56 „ „ „	2	—	17	65	13	3
„ „ 62 „ „ „	0,7	6,6	—	91,2	—	1,5
„ untersten 330 „ „ „	5	—	—	95	—	—

Kainit lagert in besonderer Machtigkeit im anhaltischen Theile des Salzwerkes uber dem Carnallit. [Zur Bildung und Abscheidung des Salzlagers sind nach annahernder Schatzung 15000 Jahre erforderlich gewesen.] — Die Art der Lagerung des Salzwerkes mit den beiden Schächten (Stassfurt und Leopoldshall in Anhalt) giebt*) Fig. 38 und die folgende Tabelle.



Fig 38.

*) Nach Murpratt's Handb. d. technisch. Chemie.

Bestandtheile.	Preuss. Schacht Mächtigkeit	Preuss. Schacht Ganze Tiefe	Anhalt. Schacht Mächtigkeit	Anhalt. Schacht Ganze Tiefe
	Meter		Meter	
Aufgeschüttetes Gebirge und Diluvialkies (a)	8,473	8,473	6,276	6,276
Rothe Schieferletten mit Bändern von feinkornigen Sandsteinen, Roggenstein und festem grauen Kalkstein (b)	179,748	189,221	—	—
Fester Gyps und Anhydrit, oben hell und von strahliger Textur, unten dicht und mit Mergel vermischt (c)	60,249	249,471	116,047	123,009
Salzthon; dunkle bituminöse Mergel mit Anhydrit und Steinsalz (d)	6,589	256,061	17,301	150,624
Abraumsalze, zerfliessliche Magnesium- und Kaliumsalze (e) . .	49,580	305,614	43,932	194,566
Reines Steinsalz mit Anhydritschnüren (f)	28,869	333,510	25,104	219,660

Fabrikation. Das aus Natriumchlorid führenden Schichten geförderte Salz wird in kaffeemühlenähnlichen Mühlen vermahlen. Unreine Stücke krystallisirt man in der Regel aus Soolen von geringem Gehalte, auch wohl aus Meerwasser um.

II. *Verarbeitung der Mutterlaugensalze (Abraumsalze) in Stassfurt.*)*

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte. 1) Chlorkalium mit 80—98 Proc. Kaliumchlorid. [Durch die Chlorkaliumfabrikation in Stassfurt ist der Preis für Salpeter von 48 auf 25 M. herabgegangen, die Veraschung von Holz zur Gewinnung von Potasche (s. d.) erheblich eingeschränkt und die Verwendung des Ammoniaks zu Alaun in Deutschland fast verdrängt.] 2) Kieserit (Magnesiumsulfat mit

*) Ausführlich in Dr. Franks Mittheilungen in Hofmann's Bericht über die Entwickelung u. s. w. — Verf. ist Herrn Dr. Frank ausserdem für seine gefälligen Privatmittheilungen verpflichtet.

3 – $3^1/_2$ Mol. Wasser), wenig Bittersalz (S. 321). 3) Glaubersalz (S. 315). Dasselbe wird, weil es frei von Eisen und Säure ist, für die Glasfabrikation sehr begehrt. Es enthält: 40,22 Proc. Natriumsulfat, 1,23 Proc. Natriumchlorid, 0,74 Proc. Magnesiumsulfat (als Kieserit), 0,92 Proc. Magnesiumchlorid, 1,12 Proc. Calciumsulfat, 1,40 Proc. Rückstand (unlöslich), 54,64 Proc. Wasser. 4) Brom und Bromkalium. 5) Chlormagnesium $MgCl_2$, $6H_2O$ krystallisirt und geschmolzen. **Nebenproducte:** Kochsalz, künstliches Seesalz, Salz für Aquarien u. A. (s. Erz. u. Verw. im allgem. Th. d. Abschn.).

Statistik. 1872 wurden in Stassfurt in 33 Fabriken mit 3000 Arbeitern und 120 Dampfkesseln von in Summa 1560 Pferdekraft 60000 T. Chlorkalium (von 80, 90, 95, 98 Proc.), 10000 T. Magnesiumsulfat (Kieserit), 6000 T. Glaubersalz [1874: 7500 T. Chlorkalium; gewinnbar ist die fast dreifache Menge], 5000 T. Magnesiumchlorid, 1250 T. Pottasche, 1250 T. Bikaliumsulfat, 35 T. Brom und Brompräparate und ungefähr 20 T. Borsäure gewonnen. — Die Ausbeute aus dem Rohstoff ist mit der Entwickelung der Industrie nicht gestiegen (man gewinnt nur 60—70 Proc.), weil durch den niedrigen Preis des Chlorkaliums Extensivität des Betriebes gefordert wird. — Preis für 50 Kg. Chlorkalium je nach dem Gehalte von 80—98 Proc. 6—7,92 M.; er wird stets auf 80procentige Waare bezogen. Preis für 50 Kg. Kieserit 0,3—0,8 M., für 50 Kg. Chlormagnesium 3 M.

Rohstoff. Das von dem Bergwerk gelieferte Abraumsalz besteht aus 55—65 Th. Carnallit (= 16 Proc. Kaliumchlorid), 20—25 Th. Steinsalz, 15—20 Th. Kieserit, 2—4 Th. Magnesiumchlorid und Tachhydrit nebst geringen Mengen unlöslichen Anhydrits, Boracits, Mergels, Eisenglimmers u. A. — 100 Kg. 16procentiger Rohstoff kosten ungefähr 0,80 M.

Jedes Procent über oder unter den vom Bergwerk garantirten 16 Proc. wird dem Verkäufer oder Käufer nach regelmässig genommenen, am Ende der Woche zusammengemischten und analysirten Proben vergütet.

Fabrikation. Uebersicht. Das Salzgemisch (Abraumsalz) wird zunächst durch fractionirte Lösung und Krystallisation in Carnallit KCl, $MgCl_2$, $6H_2O$, Steinsalz $NaCl$ und Kieserit $SO_2.O_2Mg$, H_2O zerlegt. Den Carnallit spaltet man durch Behandlung mit Wasser zum Theil gleichzeitig mit jener Trennung, zum Theil später in Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid. Aus den letzten Mutterlaugen wird Magnesiumchlorid, aus dem Magnesiumbromid derselben, analog der Chlordarstellung, Brom gewonnen. [Frank hat die letzten Laugen zusammen mit dem Bühnen-

oder Fischsalz auch auf künstliche Bade- und künstliche Seewassersalze für Bäder und Aquarien verarbeitet. Häufig berücksichtigt man sie gar nicht.] Kieserit und Steinsalz, welche bei der Behandlung des Abraumsalzes grösstentheils zurückbleiben, werden entweder (meist noch) durch Schlämmung getrennt und als solche abgesetzt oder man verarbeitet sie durch Abkühlung einer Lösung ihres Gemisches auf Glaubersalz. —

Die Fabrikation von Kaliumsulfat aus Kainit und aus Kaliumchlorid und Kieserit ist, weil zu wenig ergiebig, vorläufig eingestellt, die von Borsäure aus dem Boracit wird nicht in Stassfurt, die von Pottasche aus Kaliumchlorid ohne Zusammenhang mit den sonstigen Verfahren (s. Cap. 10. d. Abschn.) betrieben. (S. nebenstehende Tabelle.)

Ausführung. Von den zur *Zerlegung des Salzgemisches* (Steinsalz, Kieserit, Carnallit) vorgeschlagenen und versuchten Verfahren haben sich nur zwei ihrem Wesen nach verwandte bewährt.

Nach Vorster und Grüneberg sollten Carnallit, Kochsalz und Kieserit auf Grund der Verschiedenheit ihres spec. Gew. durch Schlämmung und zwar mittelst Setzmaschinen wie bei der Aufbereitung der Erze und bei der Kokswäsche getrennt werden. Die Salze sind aber so von einander durchsetzt und durchwachsen, dass durch die Zerkleinerung keine vollständige Loslösung von einander möglich ist, ferner ist der Unterschied im spec. Gew. (Carnallit = 1,618; Kochsalz = 2,200; Kieserit 2,517) nicht gross genug, um die Trennung bequem zu machen. — Nach Frank sollte auf Grund der Zersetzbarkeit des Carnallits durch Wasser in Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid, ferner des Magnesiumchlorids durch Wasser bei hoher Temperatur in Magnesiumoxyd und Salzsäure das Abraumsalz auf der Sohle eines Flammofens mit Wasserdampf geglüht und aus dem Rückstande durch Auslaugen das Kaliumchlorid gewonnen werden. Die Gegenwart der anderen Salze erschwerte die Reaction oder führte sie in andere Richtung. Fast die ganze Menge des Kochsalzes war dem Kaliumchlorid beigemengt. — Auch die Abscheidung des Kaliumchlorids durch Salzsäure (Foelsche und Dr. Schrader) hat sich nicht bewährt.

Die beiden allein ausgübten Verfahren gründen sich (nach Franks Mittheilung) auf: 1) die leichtere Löslichkeit des Carnallits im Vergleich zu Steinsalz und Kieserit in Wasser, 2) die Zersetzbarkeit des Carnallits durch Wasser unter Ausscheidung von Kaliumchlorid und Löslichwerden des Magnesiumchlorids, 3) die Löslichkeit des Carnallits in überschüssiger Magnesiumchloridlösung, beziehungsweise die Bildung von Carnallit aus Kaliumchlorid bei starkem Ueberschuss von Magnesiumchlorid und die sehr geringe Löslich-

in der Wärme ausgelaugt mit

- **Wasser** (Süsswasserlösungsmethode) — oder — **Magnesiumchlorid enthaltenden Mutterlaugen** (Laugenlösungsmethode)

Wasser (Süsswasserlösungsmethode):

in Lösung Kaliumchlorid und Carnallit

- krystallisirt bei 60°. (wenig) → **Kochsalz** (Bahnen-, Fischsalz)
- beim Erkalten
  - krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur: Kaliumchlorid
  - bleibt in Lösung: Carnallit, Magnesiumchlorid und Magnesiumbromid
    - eingedampft und erkalten lassen
      - krystallisirt Kaliumchlorid
      - bleibt gelöst. Magnesiumchlorid und Magnesiumbromid
        - eingedampft
          - in Fässer gefüllt → **Chlormagnesium**
          - oder nach nochmaliger Ausscheidung von Magnesiumchlorid durch Krystallisation, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt
            - Rohbrom
              - destillirt → **Brom**
              - oder in Kaliumhydroxyd aufgenommen, geglüht → **Bromkalium**
  - (Kaliumchlorid) gedeckt, gedarrt oder geglüht → **Chlorkalium**

Magnesiumchlorid enthaltenden Mutterlaugen (Laugenlösungsmethode):

- Rückstand: (bei beiden Verfahren) Kieserit und Kochsalz wird
  - durch Schlämmung zerlegt in → **Blockkieserit**; **Gewerbe- u. Viehsalz**
  - oder durch Lösen und Ausfrierenlassen umgesetzt in (Magnesiumchlorid) und Rohglaubersalz
    - umkrystallisirt → **Glaubersalz**
- in Lösung: sehr reiner Carnallit
  - wird wie γ weiter verarbeitet

Endprodukte: Kochsalz (Bahnen-, Fischsalz) | Chlorkalium | Chlormagnesium | Brom | Bromkalium | Blockkieserit | Gewerbe- u. Viehsalz | Glaubersalz

keit von Magnesiumsulfat und von Natriumchlorid in viel Magnesiumchlorid enthaltenden Laugen, 4) die im Vergleich zum Kaliumchlorid verhältnissmässig grössere Löslichkeit des Natriumchlorids in kaltem Wasser. — Bei der in der Mehrzahl der Fabriken ausgeführten Süsswasserlösungsmethode wird das Rohsalz in Stücken oder zerkleinert mit soviel durch direct einströmenden Dampf erhitztem Wasser behandelt, dass die grösste Menge vom Kochsalz und Kieserit ungelöst bleibt. Aus der Lösung (durchschnittlich 10 Proc. Kaliumchlorid, 6—7 Proc. Natriumchlorid, 15—16 Proc. Magnesiumchlorid, 4 Proc. Magnesiumsulfat) scheidet sich beim Erkalten zunächst (bei 60—70° C.) [neben Schlamm] Kieserit, Anhydrit und ein Theil des mit gelösten Kochsalzes aus, bei weiterem Erkalten 65- bis 75procentiges Kaliumchlorid. Die Lauge davon wird so stark eingedampft — hierbei Magnesiumsulfat und Kochsalz (Bühnen-, Fischsalz) ausgesoggt — dass beim Erkalten fast alles Kaliumchlorid als „künstlicher“ Carnallit, KCl, $MgCl_2$, $6H_2O$ auskrystallisirt. Er wird durch directen Dampf siedend gelöst. Aus der Lösung krystallisirt dann beim Erkalten in grobkörniger Gestalt die grösste Menge des vorhandenen Kaliumchlorids. Die Mutterlauge enthält nur noch 1 Proc. davon. Alles Kaliumchlorid befreit man durch Decken mit Wasser oder reiner Kaliumchloridlauge vom anhaftenden Magnesiumchlorid und Kochsalz. [Man benutzt beim Decken die sog. latente Wärme. Beim ersten Absüssen wird ein Achtel der Menge des Kaliumchlorids, jedoch die Hälfte vom Natriumchlorid, beim zweiten ein Siebentel Kaliumchlorid und zwei Drittel Natriumchlorid gelöst.] — Bei der Laugenlösungsmethode wird zunächst reiner Carnallit dargestellt. Man behandelt zu diesem Zwecke das gemahlene Rohsalz unter beständigem Umrühren durch mechanische Rührwerke mit erhitzter Magnesiumchloridmutterlauge, welche man immer wieder gewinnt. Dabei wird nur der Carnallit des Rohsalzes gelöst. Er krystallisirt beim Erkalten fast vollständig und zwar von fremden Salzen frei wieder heraus und wird nun wie bei der Süsswasserlösungsmethode durch Behandlung mit siedendem Wasser zerlegt. Die Lauge liefert beim Eindampfen und darauf folgendem Erkaltenlassen nochmals Carnallit. Das Kaliumchlorid ist nach kurzem Decken mit kaltem Wasser

sehr hochgrädig (98—99 Proc.) Dieses Lösungsverfahren ist chemisch einfacher, liefert hochprocentigeres Product, gestattet daher eine Einschränkung beim Decken und liefert weniger zu verdampfende Laugen. Die Vortheile werden aber aufgewogen durch das Erforderniss complicirter Maschinenanlagen zum Mahlen und Rühren und hochgespannten (heissen) Wasserdampfes, weil man die Magnesiumchloridlauge nur möglichst wenig verdünnen darf, um zu verhindern, dass viel Kaliumchlorid in die erste Mutterlauge gehe. — Beide Methoden werden nebeneinander benutzt. Nur wenn der Gehalt des Rohsalzes unter 16 Proc. Kaliumchlorid herabsinken sollte, würde das Laugenlösungsverfahren voraussichtlich zur Herrschaft gelangen.

Ob man bei der Süsswasserlaugerei das Abraumsalz in Stücken oder zerkleinert anwendet, ist oeconomisch ziemlich gleichgultig. Der Verlust an den in den Laugerückständen im ersten Falle zurückbleibenden Mengen Kaliumchlorid wird durch die Zerkleinerungskosten und den anderen Vortheil aufgewogen, dass die Rückstände in gröberer Form bequemer zu verarbeiten sind als in feiner. Neuerdings verwendet man vielfach Steinbrecher, die hauptsächlich den Carnallit, weniger den Kieserit und das Kochsalz zerkleinern. — Die Auflösung geschieht in grossen Kesseln aus Eisenblech mit eingelegten Siebdoppelboden, in einer (der sog. englischen) Fabrik mit Dampf von 4 Atmosphären. Die von der ersten Kaliumchloridkrystallisation bleibende Lauge wurde früher, als das Abraumsalz wie das Product doppelt so theuer, Kohle und Arbeitskraft doppelt so billig waren, zweimal nacheinander eingedampft und krystallisiren gelassen. Noch unter diesen Verhältnissen hat man die folgende schematische Uebersicht der verschiedenen Producte aufgestellt. Zwischen der dritten und vierten Reihe ist die bei 60—70° sich ausscheidende wesentlich aus Kochsalz bestehende Salzmenge nicht aufgeführt.

Producte	Zusammensetzung						
	KCl	$MgCl_2$	NaCl	SO_3O_2Mg	SO_3O_2Ca	H_2O	Unlösliches
Rohsalz	16	21	21.4	13	1.2	23.3	2.1
Lauge vom Lösekessel .	9.65	14.62	6.89	4.11	0.08	Rest	–
Löserückstände . . .	3.1	3.0	54.1	29.1	4.8	5.6	3.0
Erste Krystallisation .	61.85	2.58	20.28	0.80	0.24	Rest	–
Rückständige Lauge v. d. ersten Krystallisation .	4.89	17.58	4.83	3.66	–	–	–
Zur zweiten Krystallisation eingedampfte Lauge 32° B.	6.92	20.58	3.67	5.34	–	–	–

Producte	Zusammensetzung						
	KCl	$MgCl_2$	NaCl	$SO_2(O_2Mg)$	SO_2O_2Ca	H_2O	Unlösliches
Beim Eindampfen ausgeschiedenes Salzgemisch	3.66	6.33	67.06	1.70	—	—	—
Zweite Krystallisation .	49.56	4.50	30.47	2.71	—	—	—
Rückständige Lauge von der zweiten Krystallisation	3.28	22.83	2.07	4.16	—	—	—
Zur dritten Krystallisation auf 36° B. eingedampfte Lauge . . .	5.08	28.48	0.35	3.04	—	—	—
Beim Eindampfen ausgeschiedenes Salzgemisch	11.36	4.41	56.10	12.24	—	—	—
Dritte Krystallisation .	22.58	26.62	16.52	0.84	—	—	—
Letzte nicht mehr siedewürdige Lauge . . .	0.61	31.32	—	3.17	—	—	—

Das Decken geschieht in hohen Bottichen mit eingelegtem Siebboden durch möglichst kaltes Wasser, da dieses mehr Kochsalz als Kaliumchlorid löst. Die Decklauge wird an geeigneter Stelle in den Betrieb aufgenommen. Das Kaliumchlorid trocknet man durch Centrifugiren, zuletzt durch Darren, in der Regel durch directes Feuer im Flammofen.

Die Laugenrückstände (4,8 Proc. Anhydrit, 29,1 Proc. Magnesiumsulfat, 54,1 Proc. Natriumchlorid, 3,1 Proc. Kaliumchlorid, 3,0 Proc. Magnesiumchlorid, 0,3 Proc. Unlösliches: Boracit, Mergel u. s. w., 5,6 Proc. Wasser) werden zur *Gewinnung des Kieserits* in Gefässen mit eingelegten Siebboden mit kaltem Wasser überbraust; dies schlämmt den Kieserit als feines Mehl fort, löst das Kochsalz theilweise oder lässt es in grösseren Stücken (zu Gewerbe- und Viehsalz) zurück. Den im Wasser vertheilten Kieserit befreit man durch ein feinmaschiges Sieb von Anhydrit, Mergel u. a. Verunreinigungen und schlägt ihn darauf in cylindrische oder parallelepipedische Formen, welche 25—30 Kg. fassen. In diesen erstarrt er dadurch zu festen Blöcken, dass ein Theil des Magnesiumsulfates unter Wasserbindung Bittersalz bildet und die Kieserittheilchen verkittet. Mitunter wird der Kieserit durch Glühen auf einen Gehalt von 72—80 Proc. gebracht. Er ist dann leichter in Wasser löslich. —

Durch Behandeln des Kieserits mit kaltem, besser mit heissem Wasser, erhält man Bittersalz ($SO_2 . O_2 Mg. 7 H_2O$). Dieser Process wird aber, um die Transportkosten des Wassers zu ersparen, in der Regel nicht in Stassfurt, sondern am Orte des Verbrauchs ausgeführt.

Die *Darstellung von Sulfat* ist darauf gegründet, dass sich Bittersalz und Kochsalz in Lösung bei niedriger Temperatur in sich abscheidendes Binatriumsulfat und gelöst bleibendes Magnesiumchlorid umsetzen: $SO_2 . O_2 Mg + 2 NaCl = SO_2 (ONa)_2 + MgCl_2$:

Die Laugenrückstande werden durch Abspülen mit Wasser sorgfaltig von noch anhaftender Carnallit- oder Magnesiumchloridlosung befreit, weil erfahrung-mässig die Gegenwart von selbst kleinen Mengen Magnesiumchlorid die Ausbeute beeinträchtigt. Da ein Ueberschuss von Kochsalz dieselbe, wahrscheinlich durch Begünstigung der Krystallisation, erhoht, so gattirt man die Ruckstande moglichst so, dass auf 1 Mol. Bittersalz 2 Mol. Kochsalz kommen. In Stassfurt wird keine künstliche Kalte angewandt, sondern man verarbeitet im Winter die das Jahr über angesammelten Rückstände, indem man dieselben entweder rasch durch directen Dampf mit Unterstutzung mechanischer Ruhrwerke oder dadurch lost, dass man über die bereits verwitterte, d. h. theilweis schon Bittersalz enthaltende Masse in mit eingelegten Siebboden versehenen Bottichen warmes Wasser fliessen lasst und die Losung dann in grosse holzerne Kühlschiffe bringt. Das rohe, sich ausscheidende Glaubersalz (Zusammensetzung s. allgem. Th. d. Abschn.) wird durch Umkrystallisiren oder Lösen und Wiederaussoggen rafinirt.

Zur Gewinnung von nur Magnesiumchlorid aus den Mutterlaugen wird die Endlauge (von 35° B.) auf 39° B. oder 1.375 Volumgew. eingedampft und heiss in die für den Versand bestimmten Buchenholzfässer gefüllt.

Bei der *Verarbeitung der Mutterlauge auf Brom* concentrirt man dieselbe auf 40° B. und trennt das beim Erkalten krystallisirende Magnesiumchlorid von der hierbei bleibenden Mutterlauge. Diese letztere enthält 0,5—3,0 Proc. Brom als Magnesiumbromid. Sie wird, der Chlorgewinnung analog, mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, das überdestillirende Brom kühlt man in einem durch Wasser gekühlten Schlangenrohr aus Steingut und fängt es in einer Woulfschen Flasche aus demselben Material auf. Etwa noch nicht verdichtetes Brom gelangt zur Absorption in ein mit Eisenbohrspähnen gefülltes Eisengefäss. Im Anfange entwickelt sich nur Brom, dann Chlorbrom, zuletzt Chlor (aus dem Magnesiumchlorid) und Säure (Salzsäure?). Man destil-

lirt nur bis zum Beginn der Chlorbromentwickelung. Die Woulfsche Flasche wird zuletzt, um das in ihr etwa gebildete Chlorbrom überzujagen, erwärmt. Das entstandene Eisenbromid, sowie das aus der Woulfschen Flasche abgeheberte Bromwasser setzt man bei der nächsten Destillation von Magnesiumbromid zu, das gewonnene Rohbrom wird, weil es namentlich noch Chlor und organische Bromide enthält, zur Reinigung von letzteren aus gläsernen Retorten von 15 Liter Inhalt, welche in Sandbädern stehen, destillirt. Nur die erste Fraction ist chlorhaltig. — Bei der Darstellung von Bromkalium durch Sättigung mit Kali wird das dabei gebildete Kaliumperbromid durch Glühen des Rohsalzes, häufig unter Zusatz von Kohle in Bromid verwandelt.

Die Concentration der letzten Laugen darf nicht zu weit getrieben werden, weil die Ueberhitzung des Gefässbodens Verluste von Bromwasserstoffsaure veranlasst: $Mg Br_2 + H_2O = 2 H Br + MgO$. Die Wahl der Gefässe, aus denen das Brom entwickelt werden soll, ist sehr schwierig, weil Magnesiumchloridlauge leicht durchsickert. Jede Theerung, welche man, um dies zu vermeiden, vornimmt, verursacht einen Verlust von 50 Kg. Brom, da das letztere Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen des Theers substituirt. Man verwendet würfelförmige Steingefässe von 3 Cbm. Inhalt mit eingelegten Siebboden und heizt mit directem Dampf. Neuerdings sind grosse Schieferplatten zu den Gefässen verwandt. — Um die Bildung von Chlor zu vermeiden, wird nur die zur Zersetzung des Magnesiumbromids eben ausreichende Menge Schwefelsäure genommen. Mit 200 Kg. Braunstein entwickelt man in 2 Stunden $2-2^1/_2$ Kg. Brom. — Die Darstellung von Brom wird in Stassfurt allein in den Fabriken „vormals Frank" betrieben. Das Gebaude ist durch einen grossen Schornstein und geeignete Zugeinrichtungen so vortrefflich ventilirt, dass die Arbeiter selbst beim Umgiessen nicht leiden. [Der Genuss von Spirituosen ist für dieselben sehr schädlich, weil die Schleimhäute dadurch reizbar werden.]

Vorschläge zur Gewinnung von Kaliumsulfat 1) aus Kainit $SO_2 . O_2K_2, SO_2 . O_2Mg, MgCl_2, 6H_2O$, 2) aus Kieserit und Kaliumchlorid (analog der Bildung von Natriumsulfat): $SO_2 . O_2Mg + 2 KCl = SO_2(OK)_2 + MgCl_2$.

1) Kainit zerlegt sich bei langerem Liegen an feuchter Luft in zurückbleibendes Kaliummagnesiumsulfat und abfliessender Magnesiumchlorid: $SO_2(OK)_2, SO_2 . O_2Mg, MgCl_2, 6 H_2O + n H_2O = SO_2 . (OK)_2, SO_2 . O_2Mg + MgCl_2 + (n + 6) H_2O$. Aber der Umstand, dass der von den Gruben gelieferte Kainit so von Carnallit und Kochsalz und zwar in wechselnden Mengen durchwachsen ist, dass er nur 22—23 Proc Kaliumsulfat enthält, dass seine rasche Zerlegung nach obiger Gleichung nicht einfach ist, dass endlich der Preis von Kainit durch die ausgedehnte Verwendung zu Dungstoffen hoch ist, machen

seine Verarbeitung in dieser Richtung unmöglich. — 2) Durch Reaction zwischen Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat entsteht Kaliummagnesiumsulfat: $3KCl + 2SO_2 . O_2Mg = SO_2(OK)_2, SO_2 . O_2Mg . KCl . MgCl_2$. Behandelt man das Kaliummagnesiumsulfat mit reinem Kaliumchlorid, so bildet sich in feinkörniger Form Kaliumsulfat, während Carnallit gelöst bleibt: $SO_2(OK)_2, SO_2 . O_2Mg + 3KCl = 2SO_2(OK)_2 + KCl, MgCl_2$. Der letztere wird wie oben zerlegt und das Kaliumchlorid von neuem in den Process eingeführt. Da das zu diesen Umsetzungen erforderliche Magnesiumsulfat eine umständliche Reinigung durch langwierige Schlammprocesse erfordert, da das Magnesiumchlorid eine rasche und genaue Zerlegung der aufeinander einwirkenden Salze beeinträchtigt, anderseits aber die Verwandelung von Kochsalz in Sulfat durch Kieserit weit einfacher und bequemer zu bewerkstelligen ist, so wird man voraussichtlich in Stassfurt von der weiteren Ausbildung dieser Processe für die Praxis absehen.

Chemische Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn.

III. *Verarbeitung der Mutterlaugensalze in Kalusz.*

[Der Betrieb ist augenblicklich, wegen des „Nichtanshaltens" des Sylvins und des Mangels an einer rentabeln Methode den Kainit zu verarbeiten, eingestellt.]

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Sehr reines, hochgrädiges (95—97 Proc.) Chlorkalium. **Nebenproduct:** Kochsalz. Der geförderte Kainit wird bislang nur zu Düngsalzen verwandt.

Rohstoff. 1) Ein durch Thon und Gyps verunreinigtes Gemisch von Sylvin KCl, und Steinsalz. 2) Kainit $SO_2(OK)_2, SO_2 . O_2Mg, MgCl_2, 6H_2O$ mit 19,6—20,3 Proc. Kaliumsulfat, 14,2 Proc. Magnesiumsulfat, 11,1 Proc. Magnesiumchlorid, 27,2—27,5 Proc. Natriumchlorid, 0,5—2,8 Proc. Calciumsulfat, 9,2—9,8 Proc. Thon, Sand.

Der Sylvin findet sich frei von Carnallit und Kieserit in linsenförmigen, durch schwächere Bänder verbundenen Einlagerungen im mit Thon vermischten Steinsalz (Salzthon) in einer Mächtigkeit von 4 bis 33 M., im Durchschnitt 8 M. Dieselben enthalten in der Mitte fast reines Kaliumchlorid. — Das Kainitlager besitzt weit grössere Mächtigkeit als das in Stassfurt. Es ist auf 60 M. flacher Pfeilerhöhe durch zwei streichende Strecken auf mehr als 200 M. erschlossen und stellt schon jetzt eine sofort gewinnbare Menge von 10000—125000 T. dar. Man könnte täglich 200 T. verarbeiten. 1874 wurden 600 T. gefördert — Wahrscheinlich sind beide Mineralien Producte einer secundären Umsetzung von Salzen, welche denen in Stassfurt entsprachen, wie Carnallit, Kieserit u. A. und welche durch süsses Wasser gelöst und in Sylvin und Kainit verwandelt wurden.

Man hat bereits an tieferen Stellen des Bergwerks Carnallitadern gefunden und erwartet bei weiterem Vordringen des noch verhältnissmässig flachen (115 M.) Werkes auf ein Carnallitlager zu stossen.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung (durch Mangel an eingeübten Arbeitern und ausreichenden Fördereinrichtungen erschwert) erstreckt sich bislang lediglich auf Kaliumchlorid. — Wegen der Abwesenheit von Magnesiumsalzen ist sie weit einfacher als die von Stassfurt. Sie würde noch einfacher sein, wenn dem geförderten Gemisch von Kochsalz und Kaliumchlorid nicht Gyps und Thon beigemengt wären. — Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaften einer mit Kaliumchlorid und Kochsalz kalt gesättigter Lösung, aus dem Salzgemisch in der Wärme fast allein Kaliumchlorid aufzunehmen und beim Erkalten wieder abzuscheiden.

Ausführung. Früher verfuhr man methodisch. Das auf 22 — 24 Proc. Kaliumchlorid, 30 — 32 Proc. Natriumchlorid gattirte reichere Erz wurde zerkleinert und in einem dem Schank'schen (S. 12) nachgebildeten aus 4 Behältern mit eingelegtem Siebdoppelboden bestehenden Laugensystem mit der von der letzten Arbeit gebliebenen und erhitzten Lauge behandelt. Der mit erschöpftem Erz gefüllte Behälter empfing zuletzt siedende Kochsalzlösung. [Die in die Krystallisirgefässe abgezogene Lauge enthielt 15 Proc. Kaliumchlorid, 17,4 Proc. Natriumchlorid; nach dem Auskrystallisiren zeigte sie im Sommer einen Gehalt von 11,5 Proc. Kaliumchlorid und 20,6 Proc. Natriumchlorid, im Winter von 7,2 Proc. Kaliumchlorid und 22,7 Proc. Natriumchlorid.] In dem Laugenrückstande befand sich noch fast ein Viertel des in ihnen ursprünglich vorhandenen Kaliumchlorids und fast alles Kochsalz. Er wurde zusammen mit den armen Erzen von nur 10—12 Proc. Kaliumchloridgehalt mit Wasser methodisch gelaugt, wobei alles Kaliumchlorid und Kochsalz, aber nicht Gyps und Thon in Lösung gingen. — Später verfuhr man ausschliesslich nach folgender Methode: Aus der gesättigten Lösung des angelieferten Salzes (6,3 Proc. Kaliumchlorid, 22,5 Proc. Kochsalz) soggete man wie beim gewöhnlichen Salzsieden unter fortwährendem Laugenzusatz das Kochsalz so lange aus, bis dieselbe einen Gehalt von 15—16 Proc. Kaliumchlorid und 16 — 17 Proc. Natriumchlorid zeigte. Sie wurde dann rasch

in Krystallisirbottiche geschafft, aus denen sich die grösste Menge des Kaliumchlorids abschied. Das ausgesoggte Kochsalz deckte man zur Befreiung von Kaliumchlorid mit gesättigter siedender Kochsalzlösung.

Chemische Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn.

2) Meerwasserindustrie.

[Auch hier sind, wie bei der Steinsalzindustrie, Gewinnung des Natriumchlorids und Verarbeitung der Mutterlaugen von einander getrennt.]

I. *Verarbeitung des Meerwassers.*

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Kochsalz (s. allgem. Th. d. Abschn. S. 316). **Nebenproduct:** Mutterlauge (geht in die Industrie S. 352).

Rohstoff. Meerwasser (1,02 – 1,03 spec. Gew.). Es enthält im Kubikmeter etwa 28—31 Kg. Kochsalz, 5—6 Kg. Kaliumchlorid.

Gehalt verschiedener Meere an gelösten Bestandtheilen (Wagner).

		Kaspisches Meer	Schwarzes Meer	Ostsee	Nordsee (durchschnittl. von 7 Stellen)	Mittell. Meer (durchschnittl. von 3 Stellen)	Atlant. Ocean (durchschnittl. von 3 Stellen)	Todtes Meer (durchschnittl. von 6 Stellen)
Gehalt überhaupt	feste Salzmasse	0,63	1,77	1,77	3,31	3,37	3,03	22,30
	Wasser	99,37	98,23	98,23	96,69	96,63	96,97	77,70
Die gelösten festen Bestandtheile enthalten in 100 Thln.	Natriumchlorid	58,25	79,39	84,70	78,04	77,07	77,03	36,55
	Kaliumchlorid	1,27	1,07	—	2,09	2,48	3,89	4,57
	Calciumchlorid	—	—	—	0,20	—	—	11,38
	Magnesiumchlorid	10,00	7,38	9,73	8,81	8,76	7,86	45,20
	Natrium- u. Magnesium- Bromid	—	0,03	—	0,28	0,40	1,30	0,85
	Calciumsulfat	7,78	0,60	0,13	3,82	2,76	4,63	0,45
	Magnesiumsulfat	19,68	8,32	4,96	6,58	8,34	5,29	—
	Calcium- und Magnesiumcarbonat	3,02	3,21	0,48	0,18	0,10	—	—
	Stickstoffhaltige und bituminöse Substanzen	—	—	—	—	—	—	1,00

Das Meerwasser ist die ursprüngliche und noch heute am ausgedehntesten ausgebeutete Kochsalzquelle. Es birgt eine Salzmasse von dem sechsfachen Rauminhalt der Alpen. Die Gewinnung wird besonders am atlantischen, mittelländischen und adriatischen Meere bis zum 48° n. B. betrieben. [Frankreich gewinnt fünf Sechstel

seines Salzes: 15000 T., Portugal 25000 T., Oestreich am adriatischen Meere 75000 T.]

Fabrikation. **Uebersicht.** Das Salz wird meistens durch freiwillige Verdunstung des Meerwassers in geeigneten Anlagen (Salzgärten, Laverien), mitunter mit Zuhülfenahme von künstlicher Wärme, selten durch Ausfrierenlassen von salzfreiem Wasser und Verdampfen der so concentrirten Salzlösung abgeschieden. Das letztere Verfahren erfordert Gegenden sehr niedriger Temperatur (— 18° C.) und muss, da das Wasser immer etwas kochsalzhaltig friert, fractionirt vorgenommen werden.

Ausführung. Zur Gewinnung des Kochsalzes durch freiwillige Verdunstung wird das Meerwasser vom Mai bis Mitte Juli in grosse, gegen die Fluthen geschützte Behälter geführt, in denen sich die darin vertheilten Unreinigkeiten absetzen. Es kommt dann in immer kleinere und flachere Behälter, in denen sich bei der Verdunstung zunächst Kalk, Gyps und Eisenoxyd abscheiden. Sobald das Wasser eine Concentration von 25° B. erreicht hat, beginnt das Kochsalz sich auf der Oberfläche als Kruste zu zeigen. Es wird in dem Maasse, als es auskrystallisirt, ausgekrückt und um anhaftendes Mutterlaugensalz (namentlich Magnesiumchlorid) abfliessen zu lassen in Haufen, die man zum Schutz gegen Regen mit Seegras oder Stroh bedeckt, gesetzt. Mit fortschreitender Concentration wird das Salz immer unreiner. Bei etwa 32° B. krystallisirt, wenn Abkühlung eintritt (nachts), schon Magnesiumsulfat. Die Lauge gelangt dann in die Mutterlaugenindustrie (s. u.). — Selten wird das Meerwasser in den „Gärten" nur auf ein Sechstel seines Volums concentrirt und dann weiter wie die Soolen mit künstlicher Wärme verarbeitet. — Nur geringe Mengen von Meerwasser macht man dadurch zu Gute, dass man unreines Steinsalz daraus umkrystallisirt.

In den Laverien werden Sandschichten so im Bereiche der Fluth aufgeschichtet, dass sie von letzterer überfluthet werden. Beim Eintritt der Ebbe efflorescirt dann das Salz aus jenen Hügeln, es wird mit der obersten Sandschicht während der Ebbe eingesammelt und mit Meerwasser ausgelaugt. Die angereicherte Lauge bringt man durch künstliche Wärme zur Trockne und befreit die trockene Masse von den zerfliesslichen Mutterlaugensalzen dadurch, dass man sie Wasserdämpfen aussetzt und dann lange zum Abfliessen jener Salze stehen lässt. Ausbeute: 20—30 Proc. des im Meere enthaltenen Salzes.

II. *Verarbeitung der Meerwassermutterlaugen.*

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Chlorkalium (mit etwa 15 Proc. Kochsalz und etwas Sulfat), 2) Glaubersalz ($SO_2(ONa)_2$), s. Allgem. Th. d. Abschn. S. 315). **Statistik.**

In jedem der zwei letzten Jahre wurden 4000 T. Glaubersalz und 1000 T. Chlorkalium gewonnen.

Rohstoff. Die auf 28° B. angereicherte Mutterlauge der Meerwassersalinen, welche Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat, Spuren von Brom- und Jodverbindungen enthält.

Fabrikation. Uebersicht. Die Meerwassermutterlauge wird von 28° B. bis auf 35° B. durch freiwillige Verdunstung concentrirt. Zwischen 32,5° B. und 35° B. setzt sich im Sommer ein Gemisch von Natriumchlorid und Magnesiumsulfat, „sel mixte“ (a), im Winter gleich ein Theil Natriumsulfat ab. Die Mutterlauge davon (b) enthält Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumchlorid. Das „sel mixte“ (a) wird gelöst und durch die Carré'sche Eismaschine bei −3° C. bis −4° C. in sich abscheidendes Natriumsulfat und in Lösung bleibendes Magnesiumchlorid umgesetzt. Ein Ueberschuss von Natriumchlorid begünstigt die Reaction. Die Mutterlauge (b) bringt man mit einer kochenden Lösung von Magnesiumchlorid (d) zusammen. Dadurch wird das noch in der Lauge (b) vorhandene Magnesiumsulfat und Natriumchlorid (als „sel mixte“) sofort niedergeschlagen. Die davon bleibende Mutterlauge (c) liefert beim Erkalten künstlichen Carnallit (KCl, $MgCl_2$, $6H_2O$), welchen man einfach durch Behandlung mit kaltem Wasser in sich abscheidendes Kaliumchlorid und in Lösung gehendes Magnesiumchlorid (d) zerlegt: $KCl, MgCl_2, 6H_2O + {}_nH_2O = KCl + MgCl_2 + (n + 6)H_2O$. Die hier gewonnene, allerletzte (auch Magnesiumbromid enthaltende) Mutterlauge (d) ist es, welche zur Abscheidung des Magnesiumsulfats aus der Lauge (b) (s. o.) verwandt wird. — Das Kaliumchlorid und das Natriumsulfat reinigt man durch Waschen (Decken). S. Tabelle S. 355.

Noch bis vor Kurzem wurde aus der Lauge (b) das Magnesiumsulfat in weit langwierigerer und durch grosseren Brennstoffverbrauch und Mutterlaugenverlust (Schlammbildung) unvortheilhafterer Weise dadurch erhalten, dass man dasselbe im Winter langsam auskrystallisiren liess und die Mutterlauge dann auf 36° B. concentrirte. Dabei schieden sich erhebliche Mengen von wasserfreiem Magnesiumsulfat und Kochsalz (sel mixte) aus, welche unbequem zu beseitigen waren. Man benutzte auch sie zur Darstellung von Natriumsulfat. Aus der durch Wasser abgekühlten Lösung schied sich dann künstlicher Carnallit ab, der wie oben zerlegt wurde. — Bis zur Ausbeutung der Stassfurter Salzlager und der dadurch

bewirkten Preiserniedrigung des Kaliumchlorids auf mehr als die Hälfte machte sich das theuerere Verfahren von Merle (méthode à vingt huit degrés) bezahlt, die Mutterlauge direct durch eine Carré'sche Eismaschine auf — 18 ° C. abzukühlen, um dadurch Binatriumsulfat abzuscheiden ($2 NaCl + SO_2.O_2Mg = SO_2(ONa)_2 + MgCl_2$). Die Mutterlauge davon dampfte man auf 36 ° B. ein und soggte dabei Kochsalz aus. Aus der erkalteten Lösung schied sich Carnallit ab, den man wie oben zerlegte.

Ausführung. Die Arbeit in der Carré'schen Eismaschine (s. S. 50) ist continuirlich. Das ausgeschiedene Salz wird durch Schaufeln mechanisch entfernt. Eine Maschine, welche stündlich 500 Kg. Eis zu erzeugen vermag, liefert in 24 Stunden 12–15 Tonnen Natriumsulfat. — Das Abdampfen von Lösungen, welche während desselben Salze (Soggesalze) absetzen, geschieht in Pfannen mit nach unten zusammengezogenen, parabolisch gewölbten Boden. Die Salze sammeln sich in der auf diese Weise gebildeten Rinne und werden von dort durch eine Schraube fortwährend gehoben und durch Schaufeln mechanisch beseitigt. — Die Erhitzung geschieht durch überhitzten Wasserdampf.

3) Salzquellen- und verwandte Industrien.

Der Verarbeitung der Salzquellen ähnlich ist die von Salzthon und von Wasser aus Salzseen.

I. *Verarbeitung der Soolen.*

Die Verarbeitung vieler dünner (leichter) Soolen ist durch die Auffindung ausgedehnter Steinsalzlager oconomisch unmöglich geworden. — Die Mutterlaugen der Soolen enthalten häufig wie die des Meerwassers und wie das Abraumsalz der Steinsalzlager werthvolle Bestandtheile, werden aber durch die Concurrenz jener im Werthe gedruckt und daher selten verarbeitet. Das Verfahren gleicht dem beim Meerwasser beschriebenen.

Erzeugnisse und Verwendung. Kochsalz, für den Fall der Verarbeitung der Mutterlaugen auch Chlorkalium und schwefelsaures Natrium (s. Allgem. Th. d. Abschn.).

Rohstoff. Soolen, d. s. Lösungen von Steinsalz, welche selten a) in einem die Verarbeitung lohnenden Reichthum natürlich vorkommen (natürliche Soolen). Sie erheben sich dann mitunter wie ein artesischer Brunnen. In der Regel werden sie b) dadurch künstlich gebildet, dass man in ein tiefliegendes Steinsalzlager ein Bohrloch einstosst und in dieses entweder natürliche Quellen (Gruben-

Verarbeitung der Meerwassermutterlauge.

Meerwassermutterlauge

durch freiwillige Verdunstung auf 35° B. concentrirt

- dabei krystallisirt (a) „sel mixte" (Natriumchlorid und Magnesiumsulfat)
  - (1) gelöst und in Carré's Eismaschine auf –3° bis –4° C abgekühlt
    - krystallisirt Natriumsulfat
      - gedeckt
      - → Natriumsulfat
    - in Lösung Magnesiumchlorid
- in Lösung (b) Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid
  - (2) mit heisser Magnesiumchloridlauge (d) von (3) behandelt, dabei scheidet sich ab
    - in der Wärme „sel mixte" Magnesiumsulfat und Natriumchlorid wird wie bei (1) behandelt,
    - beim Erkalten „künstlicher Carnallit" (Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid)
      - durch Behandeln mit kaltem Wasser zerlegt in
        - Rückstand Kaliumchlorid
          - gedeckt
          - → Kaliumchlorid
        - Lösung (3) Magnesiumchlorid (d) geht nach (2)

wasser) oder „Tagwasser" einfliessen lässt. Die Soole wird emporgepumpt. Man erhält sie dadurch in concentrirtem Zustande, dass man die Pumpen in die Steinsalzlager hineinhängt und nur geringe Mengen (0,1 — 0,2 Cbm. in der Minute) abhebt. (S. nebenstehende Tabelle).

Um verarbeitungswürdig zu sein, muss eine Soole mindestens 5 Proc. Natriumchlorid enthalten. Der Gehalt kann sich bis auf 27 Proc. erheben. — Mit **Löthigkeit** bezeichnet man den Procentgehalt der Soolen; mit **Pfündigkeit** den Gehalt im Cubikfuss.

Fabrikation. Uebersicht. Zur Abscheidung des Natriumchlorids aus den Soolen wird das Wasser beseitigt. Dieses geschieht für solche von 16 Proc. und darunter zunächst wie bei dem diesem Rohstoff sehr ähnlichen Meerwasser durch freiwillige Verdunstung (Gradirung). Die auf 16 Proc. gradirten oder von vornherein so concentrirten Soolen werden dann durch Verdampfung des Wassers, wobei das Kochsalz sich ausscheidet (ausgesoggt wird), entsalzt. Die ausser dem Natriumchlorid in der Soole vorhandenen fremden Verbindungen (Nebensalz) scheiden sich entweder vor der Krystallisation jenes (als Pfannensteinsalz: $SO_2 . O_2 Ca$, $(SO_2)_2 : (O Na)_2 . O_2 Ca$, $SO_2 . O_2 Mg$, $Si O_2$, $Al_2 O_3$, $Fe_2 O_3$) oder nach derselben als Mutterlaugensalz ($K Cl$, $Mg Cl_2$ u. A.) ab. Die Soole befreit man, wenn sie sehr reich an Pfannensteinsalz ist (so alle gradirten Soolen), durch längeres Aufkochen (Stören), oft behufs Klärung unter Zusatz von Blut, zum grössten Theile davon. Wird nicht besonders gestört, so beseitigt man das Pfannensteinsalz bei Beginn des Soggens. Dabei wie beim Stören scheiden sich aber nicht alle Pfannensteinsalze aus, sondern sie werden nachher beim Soggen Veranlassung zur Bildung des in den Pfannen festbrennenden und den Betrieb störenden, dem Kesselstein ähnlichen Pfannensteins (Hungerstein). [Man verwandte denselben früher vor Erschliessung billigerer Quellen zur Fabrikation von Glaubersalz, von Glas und zu Dünger.] Der Vorschlag, wie beim Kesselstein durch Natriumcarbonat die den Pfannenstein bildenden Calcium- und Magnesiumsalze vor dem Versieden abzuscheiden, wird, weil er grosse kostspielige Einrichtungen erfordert, für die meisten Soolen wahrscheinlich zu kostspielig sein. Man hätte dann nur Natriumchlorid und Mutterlaugensalze (Natriumsulfat aus den schwefelsauren Erden; bequem zu gewinnen und werthvoller als Kochsalz).

Zusammensetzung von Soolen.

In 100 Th. Soole sind enthalten:	a) natürliche				b) künstliche		
	Halle	Schönebeck	Dürrenberg	Kreuznach	Friedrichshall	Bohrloch-Antern	Rappenau
Natriumchlorid	17,718	9,623	6,599	1,415	25,563	23,652	25,850
Kaliumchlorid	0,166	0,007	0,008	0,006	—	0,112	—
Natriumsulfat	—	0,249	0,208	—			
Kaliumsulfat	—	0,014	0,004	·			
Calciumchlorid	0,134		—	0,261	-	0,272	—
Magnesiumchlorid . .	0,406	0,083	0,092	0,023	—	—	0,085
Calciumsulfat	0,466	0,339	0,250	—	0,096	0,395	0,042
Magnesiumsulfat . . .	—	0,012	-	-	0,437	0,375	0,418
Calciumcarbonat . . .	—	0,026	0,058	0,003	0,022	—	—
Ferrocarbonat		0,001	0,004	0,005	0,010	-	0,001
Magnesiumcarbonat .	—	—	—	0,001			
Aluminiumsulfat . . .	—	—	—	0,001			
Kieselsäure	—	—	—	0,013			
Organische Stoffe . . .	-	0,001	0,012	Spur			

Beim **Versieden** scheidet sich in dem Maasse, als Wasser verdunstet, zunächst an der Oberfläche (weil ja dort die Verdunstung stattfindet) das Kochsalz in der ihm eigenen Würfelform ab. Die Würfel gruppiren sich zu den bekannten Hohlpyramiden (Trichterchen) und zwar auf folgende Weise. Das erste Würfelchen sinkt in der Lauge ein, ist aber nicht schwer genug, sie zu durchbrechen und auf den Boden zu sinken (Fig. 39). Seine oberen 4 Kanten sind aber Ansatzpunkte zur Bildung neuer 4 Würfel, welche mit dem ersten eine kleine Hohlpyramide an der Oberfläche bilden (Fig. 40). Dieselbe sinkt weiter ein. Sie dient schon zum Ansatz einer weit grösseren Anzahl von Würfeln (Fig. 41), welche sich fort und fort auf der Oberfläche vermehren, bis das ganze System so schwer geworden ist, dass es zu Boden niedersinkt (Fig. 42). [Da sich am Boden auch der Hungerstein festsetzt, so gelangen immer kleine Mengen Salz in jenen Salzstein hinein.] Geht die Verdampfung rasch, d. h. bei verhältnissmässig hoher Temperatur (90—100° C.) von statten, so bleiben die Krystalle nicht lange an der Oberfläche, an der allein sie wachsen können, sondern sinken rasch zu Boden, wo sie, da hier keine Verdunstung von Soole stattfindet, nicht mehr wachsen. Man gewinnt dann **feinkörniges** Salz. Andererseits entsteht bei langsamem Wachsthum (60—70° C.) **grobkörniges**. Dies bildet sich auch stets bei Unterbrechung des Betriebes (Sonntagssalz). — Sobald keine Salzhaut mehr erscheint, wird das am Boden der Pfanne angesammelte Salz „ausgewirkt", zur Beseitigung der Mutterlaugensalze (namentlich des Magnesiumchlorids und Calciumchlorids) abtropfen gelassen und darauf getrocknet. Der Siedeverlust beträgt 6—14 Proc.



Fig. 39.



Fig. 40.



Fig. 41.



Fig. 42.

Ausführung. Die **Gradirung** ist in neuerer Zeit, seit durch Bohrung eine Anreicherung der Soole erreicht wird, mehr und mehr weggefallen. Sie wird, wie beim Meerwasser, selten durch Ausfrierenlassen des Wassers, vereinzelt nur durch Auflösen von unreinem Steinsalz in den Soolen, allermeist durch Verdunstung in den Sommermonaten bewerkstelligt. Selten geschieht die letztere in Salzgärten; man hat immer ein bereits reicheres Material als Meerwasser, welches daher schon einige mechanische Operationen zur Beschleunigung der Verdunstung bezahlt macht. Diese besteht darin, die Soole in möglichst dünnen Schichten mit womöglich bewegter atmosphärischer Luft in innige Berührung zu bringen. Man pumpt die Soole daher in einen hochgelegenen Behälter und lässt sie aus diesem in sehr dünnen Schichten herabfliessen. Dies ge-

schicht entweder in der Weise, dass die Soole terrassenförmig aufgestellte flache Kasten bei ihrem Herabsteigen durchströmt (Reichenhall), oder sie fliesst über die Dächer der Salinen, an Leinwandstreifen, an Seilen u. a. herab. Am vortheilhaftesten lässt man sie an grossen horizontalen Dornwänden, „hängenden Salzgärten", die zu diesem Zwecke aufgeführt sind, langsam herabfliessen. Die Dornwände sollen die Soole zwingen, sich in Gestalt dünner Tropfen über die ganze Oberfläche auszubreiten (Tropfelgradirung). Diese Wände besitzen oft grosse Oberflächen (in Schönebeck z. B. die Ausdehnung von fast 2 Kilm.) Die Stärke, d. h. die Schnelligkeit des Falles, lässt sich durch Hähne reguliren. Durch die „Geschwindstellung" wird bewirkt, dass die Soole immer an der von dem Wind getroffenen Seite herabriesele. Man lässt sie mehrmals, in der Regel drei bis viermal, mitunter bis zu sechsmal, „fallen". Die Concentration (Grädigkeit) kann dadurch bis auf 25 Proc. gebracht werden. Je mehr aber der Reichthum der Soole gesteigert wird, um so grösser wird der „Gradirverlust". — Gleichzeitig findet in den Gradirwerken (wie in den Salzgärten) eine Reinigung, Abscheidung von Calciumsalzen, überhaupt von denjenigen schwerlöslichen Verbindungen, welche beim Verdampfen den lästigen Pfannenstein bilden, als „Dornstein" statt. Derselbe wird mitunter zum Düngen verwandt. Zum Versieden gelangt die gradirte oder von vornherein siedwürdige Soole, nachdem sie sich in grossen Behältern geklärt hat, in grosse flache Pfannen aus Eisenblech, seltener aus Gusseisen. Wird gestört (meist in besonderen Pfannen), so lassen sich die Verunreinigungen als Schaum und Schlamm beseitigen. Das mit Krücken und Schaufeln ausgewirkte Salz wird in Körben aus Weidengeflecht oder auf, (bezhsw. über) neben den Pfannen angebrachten Bühnen zum Abtropfen der Mutterlaugensalze aufgehäuft und dann auf Horden in den Trockenkammern bei 50—60° C. oder auf Trockenpfannen getrocknet. — Man lässt in die Pfanne unausgesetzt Soole und zwar so lange nachfliessen, bis sich neben dem Kochsalz Mutterlaugensalz abzuscheiden beginnt. Unliebsame Unterbrechungen erfordert die Beseitigung des Pfannensteins. — Neuerdings hat man zur möglichst vollständigen Ausnützung aller beim Sieden abfallenden Wärme, gleichzeitig zur Erzeugung des im Handel jetzt besonders begehrten Grobsalzes, in Schönebeck runde, geschlossene, direct geheizte Pfannen von 6,5 M. Durchmesser (englische oder Rundpfannen) angelegt, in welchen die Soole zunächst gestört und unter Abscheidung von etwas Feinsalz auf den Sättigungsgrad concentrirt wird. Sie gelangt nun in zwei parallelepipedische Grobsalzpfannen, von welchen die eine durch die von der Rundpfanne abziehende Feuerung, die andere durch den aus diesen entweichenden Wasserdampf geheizt wird. Der Betrieb ist ein ununterbrochener. Das in den Rundpfannen niederfallende Salz wird durch ein in denselben befindliches mit Schaufeln besetztes Rührwerk nach einem an dem Rande befindlichen „Sumpfe" geschafft und von dort ausgehoben. Das Grobsalz trocknet man in Trockenpfannen, das Feinsalz muss, da es fest zusammenbackt, vorher gemahlen werden. Es wird dann durch einen mechanischen, mit Dampf geheizten Salzdarrapparat getrocknet. Ausserdem werden

als Trockenapparate Tücher ohne Ende, über welche man in geschlosssenen Räumen mittelst Ventilatoren heisse Luft führt, in neuester Zeit auch Centrifugen mit Dampf- und Heissluftzuführung angewendet.

Chemische Aufsicht. Die Prüfung der **Soolen** geschieht mittelst des specifischen Gewichts. Fremde Salze verändern zwar dasselbe, gestatten aber dennoch, wenn die Soole gleichartig bleibt, einen Schluss auf den Gehalt an Natriumchlorid.

II. *Verarbeitung von Salzthon.*

Der Salzthon (Haselgebirge), ein Gemenge von Thon und Salz, wie er sich z. B. im Salzkammergute findet, wird dadurch zu gute gemacht, dass man zunächst bergmännisch eine Grube (Sinkwerk) anlegt, in diese behufs systematischer Auslaugung Wasser eintreten lässt, welches dann, wenn gesättigt, emporgehoben und wie Soole verarbeitet wird.

III. *Gewinnung von Kochsalz aus Salzseen.*

Aus Salzseen (namentlich im Norden des caspischen Meeres: Eltonsee, Inderskische See, Bogdosee) wird das Salz dadurch gewonnen, dass man die durch freiwillige Verdunstung ausgeschiedenen Salzmassen sammelt, abhäufen lässt und (selten) aus Seewasser umkrystallisirt.

4) Ausbeutung von Natronquellen, -Seen und -Lachen.

Erzeugnisse und Verwendung. Araxes-Soda, ägyptische Soda, Latroni, durch thonigen Schlamm verunreinigte Salzmassen mit 18.4—22.9 Proc. Bi- und Mononatriumcarbonat, 16.0—77,4 Proc. Natriumsulfat, 2—5 Proc. Natriumchlorid, 1—10 Proc. Wasser. Wird im Orient besonders zur Darstellung von Seife verwandt (s. Allgem. Theil d. Abschn.).

Rohstoff. Die am Grunde und auf der Oberfläche von Quellen (Karlsbad), Salzseen und Salzlachen in Ungarn, der Araxesebene (Armenien), dem nördlichen Afrika, Persien, Indien, China, Unterägypten (bei Memphis und Homopolis), in der heissen Jahreszeit sich ausscheidenden Salzkrusten (Zusammensetzung gleich der des Productes). Das Salz der Seen enthält 12—14 Proc. Natriumcarbonat, 10—18 Proc. Natriumsulfat, 70—75 Proc. Natriumchlorid. Die durch

freiwillige Verdunstung gebildeten Salzkrusten werden von der Oberfläche abgenommen oder aus der Tiefe durch Taucher gehoben.

Die Soda ist vielleicht durch einen natürlichen Laugeprocess aus sodahaltiger Erde in die Seen gelangt. In die Erde kam die Soda durch Verwesung von Salzpflanzen. Man erklärt die Bildung auch durch Umsetzung zwischen Natriumchlorid und Calciumcarbonat, oder durch Reduction von Natriumsulfat zu Sulfid und Verwandlung des letzteren durch das im Wasser gelöste Kohlensäureanhydrid in Carbonat.

Fabrikation. Die aus den Seen gehobenen Salzkrusten werden einfach getrocknet und zum Verkauf nach Cairo und Alexandrien gebracht.

β) Aus der festen Erdkruste.

5) Verarbeitung von Chilisalpeter.

(Gewinnung von Natriumnitrat.)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Chilisalpeter, Natriumnitrat. **Nebenproduct:** Jod bezhgw. Jodverbindungen, namentlich Kupferjodür mit 64,2 Proc. Jod, 32,4 Proc. Kupfer, 0,6 Proc. Wasser, 2,8 Proc. Verunreinigungen (Ulex) (s. Allgem. Th. d. Abschn.). **Statistik.** 1873 wurden 313188 T. Natriumsalpeter, 1875 30 T. Kupferjodür aus Südamerika ausgeführt. Die Salpeterfabrikation ist in Peru monopolisirt. 131 grössere Fabriken produciren täglich 300 T. Preis für die Tonne 72 bis 104 Mark.

Rohstoff. Chilisalpeter, durch erdige Theile braungefärbte Krystallmassen (Caliche), mit einem Gehalt von 48—75 Proc. Natriumnitrat, 20—40 Proc. Natriumchlorid, wechselnden Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumjodat (0,059—0,175 Proc. Jod), Magnesiumchlorid, unlöslichen Erdtheilen und organischen Stoffen (Guano). Derselbe findet sich in einer Mächtigkeit von 0,25—1,5 M., $^1/_2$—2 M. tief unter der Oberfläche, unter einer Schicht von Sand, vermengt mit Feldspath, Phosphaten und anderen Mineralien (Costra) in einer Ausdehnung von etwa 230 Km. im Districte Tampa (an der Grenze zwischen Chili und Peru).

Selten tritt das Mineral zu Tage. Es wird dadurch gefördert, dass man die Lager durch Sprengen mit Pulver auf- und auseinanderreisst. 1 Cbm. liefert ungefähr 50 Kg. Salpeter. Der Vorrath reicht vermuthlich noch auf 1000 Jahre.

Nöllner erklärt die Entstehung dieser mächtigen Salpeterlager durch die nicht unwahrscheinliche Annahme, dass gewaltige Massen von Seetangen durch Stürme, welche in der That dort herrschen, in die Bucht von Südamerika geworfen seien und durch langsame Oxydation des bei der Zersetzung entstehenden Ammoniaks die Bildung des Nitrates veranlasst hätten. Dadurch würde auch das beständige Vorkommen des Jods (und des Boronatrocalcits) im Rohsalpeter erklärt werden.

Fabrikation. Uebersicht. Man laugt den Rohstoff (Caliche) mit möglichst wenig Wasser aus und lässt den Salpeter sich aus der Lauge durch Krystallisation abscheiden. Die Mutterlauge mit 2,5—5 Gr. Jod im Liter wird in einigen Fabriken auf letzteres verarbeitet. Früher schlug man das Jod durch Schwefligsäureanhydrid, später durch salpetrige Säure, jetzt allgemein durch Mononatriumsulfit und Kupfersulfat als Kupferjodür nieder.

Ausführung. Der Rohstoff wird *) auf einer Steinbrechmaschine zerkleinert und dann in die Auflösekessel gebracht. Ein Theil der Fabriken arbeitet in offenen, viereckigen Behältern, die besser eingerichteten (59 an der Zahl) aber in geschlossenen, eiförmigen Kesseln, welche mit zwei beweglichen Deckeln versehen sind, von denen der obere zum Einfüllen des Caliche, der untere zum Entleeren des erschöpften Minerals dient. Die Masse ruht auf einem durchlöcherten Boden, der in ungefähr ein Viertel der Höhe des Kessels angebracht ist und aus vier in Angeln beweglichen Stücken besteht. Die Kessel werden mit dem zerkleinerten Rohmaterial in ihrer ganzen Höhe, mit Mutterlauge zur Hälfte angefüllt und durch directen Dampf erhitzt, welcher aus vier, bis unter den falschen Boden reichenden Röhren einströmt. In $1^{1}/_{4}$ bis $2^{1}/_{2}$ Stunden ist die Flüssigkeit genügend mit Salpeter gesättigt und wird in Klärbottiche abgelassen; nach mehrstündiger Ruhe fliesst die klare Lauge in flache Krystallisirgefässe, die an einem möglichst freien, dem Winde zugänglichen Orte angebracht sind. In neuester Zeit hat man noch einen zweiten Klärbottich eingeschaltet, worin die Lauge etwa eine halbe Stunde bleibt, um das mechanisch suspendirte Kochsalz abzusetzen, ehe sie in die Krystallisirgefässe gelangt. Der in dem Siedekessel bleibende Rückstand, welcher noch zwischen 15 und 35 Proc. Natriumnitrat enthält, wird entweder sofort aus dem Kessel geschafft oder noch mit Brunnenwasser ausgekocht. Das Entleeren der geschlossenen Kessel geschieht einfach durch Herablassen des unteren Bodens, wodurch der Rückstand in untergeschobene Wagen

*) Im Auszuge aus Hofmann's Bericht über d. Entwickelung u. s. w.

fällt, in denen er aus der Fabrik weggefahren wird. — Die in den Krystallisirgefässen abgeschiedenen Salpeterkrystalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer grossen, dem Luftzuge ausgesetzten Fläche in Schichten von 30 bis 50 Cm. Dicke ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet.

Aus dem durch Natriumsulfit und Kupfersulfat gefällten Kupferjodür wird auf dem Continent das Jod entweder nach Langbein dadurch abgeschieden, dass man das erstere als feines Pulver nach gehörigem Auswaschen in Wasser vertheilt und in diese Flüssigkeit nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure Schwefelwasserstoff einleitet, bis der Rückstand frei von weissen Körnchen (von Kupferjodür) ist. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch eine Lösung von Jod in Kaliumjodid fortgenommen. Man trennt dann die jodwasserstoffhaltige Lösung vom Kupfersulfid und benutzt das Waschwasser von letzterem, um darin neue Mengen von Kupferjodür zu vertheilen. Die Jodwasserstofflösung wird mit Pottasche neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft; dabei ballt sich der Schwefel zusammen und scheidet sich ab. Das Kupfersulfid wird durch Rösten wieder in Kupfersulfat übergeführt. — Oder man zersetzt das Kupferjodür durch Zink: $Cu_2J_2 + Zn = Cu_2 + ZnJ_2$; die Jodzinklösung wird durch Pottasche (aus Schafwollschweiss) in Kaliumjodid und Zinkcarbonat (Zinkweiss) übergeführt: $ZnJ_2 + CO(OK)_2 = 2KJ + CO.O_2Zn$.

6) Verarbeitung von indischem Salpeter.

(Gewinnung von Kaliumnitrat.)

Erzeugnisse und Verwendung. Salpeter, Kaliumnitrat (s. Allgem. Th. d. Abschn.). **Statistik.** 1874 wurden 44206 T. Kaliumsalpeter aus Indien (Bombay, Madras, Pegu) ausgeführt.

Rohstoff. Natürliche Salpetererde, salpeterhaltige Erde, welche in Ostindien, Aegypten, Persien, Ungarn, Spanien, Südamerika den Boden durchsetzt und oft aus demselben herauswittert.

Die Salpetererde in Bengalen enthält 0,7—9 Proc. Kaliumnitrat, 0,7—4 Proc. Calcium- und Magnesiumnitrat, 35—44 Proc. Calciumcarbonat, 40—50 Proc. in Säuren unlösliche Stoffe. — Auf Ceylon findet sich der Salpeter mit einem Gehalt von 2,4 Proc. Kaliumnitrat, 0,7 Proc. Magnesiumnitrat in Höhlen in einem Gestein, welches hauptsächlich aus Dolomit, vermengt mit Feldspath, Quarz und Glimmer besteht, in Ungarn (Debreczin) mit einem Gehalt von ½—2½ Proc. Kaliumnitrat. Die Salpetererde wird dort mit Schaufeln oder Pflügen zusammengebracht (Kehrsalpeter). — Die Salpeterlager sind jedenfalls durch Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe entstanden. Das Kali wurde von feldspathartigem Gestein geliefert. So sind fortwährend neue Mengen von Salpeter

gebildet. Der Reichthum der genannten Gegenden daran erklärt sich durch die dort herrschende, den Process unterstützende hohe Temperatur und den Mangel an Regen, welcher den gebildeten Salpeter fortführen würde.

Fabrikation. Uebersicht. Dieselbe zerfällt in I. die Darstellung von Rohsalpeter mit durchschnittlich 20 Proc. Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Erdsalzen, organischen Farbstoffen und Wasser, welche seine Hauptverwendung (zu Schiesspulver) unmöglich machen, und in II. die Reinigung (Raffinirung) desselben. — I. Die Gewinnung des Rohsalpeters besteht 1) im Auslaugen des Materials, 2) Ueberführung der in der Lauge enthaltenen Nitrate (sowie Chloride) der Erdmetalle (Calcium und Magnesium) in Kaliumnitrat („Brechen" der Lauge) durch Zusatz von Pottasche oder dieser ähnlich wirkenden Stoffen, wie Asche, Bikaliumsulfat (dem „Bruch"), 3) Concentration der Salpeterlauge, wobei alle fremden Salze, namentlich die Alkalichloride, sich ausscheiden. — Die Löslichkeit des Salpeters wächst mit der Temperatur stärker, als die irgend eines der sonst vorhandenen Salze. Wasser löst bei 0° 13 Proc., bei 100° 240—250 Proc. Kaliumnitrat, von Kaliumchlorid löst es bei 0° 29 Proc., bei 100° 57 Proc., von Natriumchlorid bei 0° 35 Proc., bei 100° 39 Proc. seines Gewichts. Die Löslichkeit von Natriumchlorid und Kaliumnitrat ist bei 23° die gleiche; oberhalb dieser Temperatur ist die des letzteren, unterhalb derselben die des ersteren die grössere. Man kann daher bei den über 23° liegenden Temperaturen das Natriumchlorid aussoggen, unter 23° krystallisirt dagegen Kaliumnitrat aus, während Natriumchlorid gelöst bleibt. Beim Erkalten der bei 3) (s. o.) gewonnenen Lauge scheidet sich daher 4) der Salpeter aus.

II. Die Raffinirung des Salpeters besteht im Umkrystallisiren und wiederholten Waschen (Decken) des umkrystallisirten Salzes. Beim Lösen setzt man Leim zu, weil sich derselbe mit den organischen Bestandtheilen zu einer geronnenen, an der Oberfläche sich abscheidenden und daher leicht entfernbaren Masse (Schaum) verbindet.

Ausführung. In den nordwestlichen Provinzen Ostindiens wird (in rohester Weise) die Salpetererde ausgelaugt und die gesättigte Lauge in unglasirten, flachen Schalen der Sonnenwärme ausgesetzt. Den sich ausscheidenden Rohsalpeter krystallisirt man um, die Lauge wird auf Kochsalz versotten. — In Calcutta wird die Erde in aus Letten gestampften Filtern festgetreten, mit Wasser

eingeweicht und nach einiger Zeit mit frischem Wasser gewaschen. Die geklärte Lauge dampft man bis zur Krystallhaut ein und gibt die sich abscheidende unreine Krystallmasse an die „refiners", welche vor dem Umkrystallisiren das Material in Haufen aufstürzen und öfters umschaufeln, um die Kaliumsilicate zu zerlegen und Calciumnitrat in Kaliumnitrat überzuführen. Zu letzterem Zweck setzt man bei sorgfältigerem Betrieb (so z. B. in Ungarn) Holzasche zu. — [Der rohe Salpeter mit 45—70 Proc. Kaliumnitrat heisst Dhouah, der raffinirte Kalmee.]

Chemische Aufsicht s. Allgem. Theil d. Abschn.

7) Verarbeitung von künstlicher Salpetererde.

(Gewinnung von Kaliumsalpeter.)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Kaliumsalpeter. **Nebenproduct.** Digestivsalz (KCl, NaCl). S. Allgem. Theil d. Abschn. **Statistik.** In Schweden wurden 1873 100 T., in Mittel- und Oberägypten in acht Salpeterplantagen jährlich gegen 600 T. raffinirter Salpeter gewonnen.

Rohstoff. Künstliche Salpetererde, welche durch Nachahmung des von der Natur bei der Bildung von natürlichem Salpeter vollzogenen Zersetzungsprocesses in kälteren Klimaten durch Auswahl geeigneter Rohstoffe und Herstellung günstiger Verhältnisse erzeugt wird. Man mengt stickstoffreiche, organische Abfälle (Dünger, Haut, Sehnen, Blut, wollene Lumpen u. A.) locker mit kalkreicher Erde und womöglich kalihaltigen Stoffen, wie Holzasche, und unterstützt den Salpeterbildungsprocess durch Umschaufeln und Begiessen der Haufen (Plantagen) mit Jauche. Die Erde ist „reif", wenn aus 1 Cbm. genommener Probe 3 bis 4 Kg. Salpeter gewonnen werden.

In Schweden, wo jeder Grundbesitzer Salpeter als Steuer zu liefern hat, bildet man aus den genannten Materialien in der Regel 1,88—2,51 M. hohe, mit Stroh oder Reisig (zur Beförderung des Luftzutritts) durchzogene, dem Winde ausgesetzte Haufen oder Mauern. An der Seite, an welcher die Mauern vom Winde bestrichen werden und in Folge dessen die stärkste Verdunstung von Wasser stattfindet, wittert der gebildete Salpeter aus und kann abgekratzt werden. Man begiesst den Haufen daher von Zeit zu Zeit nur an der Rück- (nicht Wind-) seite. Zur Bildung von jährlich 500 Kg. Salpeter müssen mindestens 2850 Cbm. in Haufen liegen. Davon ist jedes Jahr ein Drittel reif. Die reife Erde wird zur Vollendung der Zersetzung vor der weiteren Verarbeitung eine Zeit lang an

luftiger Stelle gelagert. — In der **Schweiz** verwendet man die unter den Bodenbrettern der Stallungen befindliche, mit dem Urin der Thiere getränkte Erde. Ein Stall wird alle sieben Jahre ausgenommen und liefert dann 25—100 Kg. Salpeter. — In einigen Gegenden bringt man die mit Kalk gemengte Erde in die vertieften Schafställe, um dort den Urin aufzunehmen und darauf nach zwei- bis dreijähriger Lagerung unter einem Schuppen, wobei sie mit Jauche und Wasser feuchtgehalten wird und wo man sie umschaufelt, „reif" zu sein. In **Ungarn** verarbeitet man die Erde aus den unbedielten Wohnungen und Stallungen der armen Leute (Gayerde, Gaysalpeter).

Fabrikation. Gleicht im Wesen ganz der aus natürlicher Salpetererde (s. S. 364).

Ausführung. I. Rohsalpeter. Das **Auslaugen** findet stets methodisch in Fässern oder flachen Kästen aus Eichenholz mit eingelegten Siebdoppelboden statt. Die Lauge (zwölf- bis vierzehnprocentig) enthält Nitrate und Chloride von Kalium, Natrium, Ammon, Calcium, Magnesium. Verwendet man, wie es mitunter geschieht, als „Bruch" (s. o.) an Stelle von Pottasche oder Holzasche Kaliumsulfat, so muss, da sich sonst leichtlösliches Magnesiumsulfat bilden würde, das Magnesium vorher durch Kalkmilch ausgefällt werden. Mitunter nimmt man in diesem Falle an Stelle des Kaliumsulfates Natriumsulfat. Dann bildet sich zunächst Natriumsalpeter, der wie bei der Fabrikation des Conversionssalpeters (s. d.) durch Kaliumchlorid umgesetzt wird. Die Menge des zu verwendenden „Bruchs" wird durch Vorprobe festgestellt. — Nach dem Brechen enthält die Lauge ausser Kaliumnitrat hauptsächlich noch Natrium- und Kaliumchlorid, welche sich (s. o.) beim Eindampfen abscheiden, ausserdem ist etwas Natriumnitrat (durch Umsetzung von Kaliumsalpeter und Natriumchlorid) entstanden, ferner sind noch Kaliumcarbonat, Calcium- und Magnesiumsalze, welche durch Ammonsalze in Lösung gehalten werden, zugegen. — Das **Eindampfen der Lauge** geschieht in halbkugelförmigen Kesseln, in welche man an Ketten einen Pfahleimer (s. S. 15) aufhängt, der die gelösten und beim Erhitzen sich ausscheidenden Erdcarbonate und Sulfate aufnehmen und so verhindern soll, dass dieselben am Boden des Kessels als Kesselstein anbrennen. Auf der Oberfläche scheiden sich organische Verunreinigungen ab, die man mit einem durchlöcherten Löffel beseitigt. Kaliumchlorid und Natriumchlorid scheiden sich gleichfalls an der Oberfläche ab, werden ausgekrückt und durch ein methodisches Verfahren vom anhaftenden Salpeter getrennt. [Sie gehen als Digestivsalz in den Handel.] — Sobald eine Probe der Lauge, auf einen kalten Gegenstand gebracht, erstarrt, unterbricht man die Concentration, lässt die Lauge bei 60° C. fünf bis sechs Stunden lang **klären** und darauf bei niedriger Temperatur den Salpeter innerhalb vierundzwanzig Stunden in gelbgefärbten Krystallen (Rohsalpeter) sich **abscheiden**. Nur für den seltenen Fall, dass der Rohsalpeter unmittelbar in den Verbrauch gehen soll, erzeugt man bei der Krystallisation Mehl. Die Mutterlauge (Heck- oder Altlauge) wird beim nächsten Sieden, nachdem die Chloride abgeschieden sind, zugesetzt.

II. Beim Raffiniren verwendet man eine zur vollständigen Lösung unzureichende Wassermenge, wodurch ein Theil der Chloride von vornherein ungelöst zurückbleibt. Wenn nöthig, setzt man auch hier noch etwas Bikaliumcarbonat zur Ausfällung von Calcium- und Magnesiumsalzen zu. Zur Abscheidung der organischen Stoffe mittelst Leim (0,03 Proc.) wird die Lösung erst wieder verdünnt. Die heissgesättigte Lauge lässt man dann vierundzwanzig Stunden lang bei 90° C. klären und rührt bei der Abscheidung des Salzes, um „Salpetermehl" zu erhalten. Die Mutterlauge wird zum Lösen neuer Mengen an Stelle von Wasser verwandt. Das Waschen vollzieht man in Bottichen mit eingelegten Siebdoppelboden, die mit Leinen bedeckt sind, so lange, bis die ablaufende Lösung keine erheblichen Mengen von Chloriden mehr enthält. Das Mehl wird in einer Pfanne oder auf mit Leinewand überzogenen Tafeln getrocknet. — Mitunter beschränkt man sich auch beim Raffiniren auf ein methodisch ausgeführtes Waschen.

Chemische Aufsicht, s. Allgem. Th. d. Abschn.

Verarbeitung des Kryoliths, s. im Abschn. X.

8) Verarbeitung von sodahaltigen Auswitterungen des Bodens.

Erzeugnisse und Verwendung. Natürliche (unreine) Soda. (S. Allg. Th. d. Abschn.) [Dieselbe wird in den Ländern, in denen man sie gewinnt, verbraucht, nur die ägyptische geht mit Wüstensand gemischt in Ziegelform ins Ausland.]

Rohstoff. Auswitterungsproduct des Bodens (und sehr flacher Seen) in Ungarn bei Szegedin (Szekső, sprich Seek- oder Ziekerde, mit 6—15 Proc. Carbonat), auf dem Steppengebiet zwischen Theiss und Donau und jenseits der Donau bei Stuhlweissenburg, ausserdem im nördlichen Afrika, Persien, Indien, China, Unterägypten (Urao) u. A. Das Salz ist durch Regen und Thau gelöst und bleibt aus der durch Haarröhrchenwirkung an die Oberfläche geführten Lösung beim Verdunsten derselben in der warmen Jahreszeit zurück. Man kehrt alle 3—6 Tage die 0,013 M. dicke Salzkruste ab.

Fabrikation. Die Erde wird ausgelaugt, die Lauge eingedampft, das sich dabei ausscheidende Salz zur Zerstörung der organischen Bestandtheile calcinirt und die Soda in Formen gegossen.

9) Verarbeitung von Feldspath.

(Nicht mehr im Betrieb.)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Pottasche bezhw. Aetzkali (s. Allg. Th. d. Abschn.). **Nebenproducte.** Thonerdehaltiger Laugenrückstand, früher wohl auf Alaun verarbeitet, dann Material zur Fabrikation von Cement, Kieselsäure u. A.

Rohstoff. 1) Kalifeldspath (Orthoklas), Kalium-Aluminiumsilicat mit durchschnittlich 11 Proc. Kalium; 2) Flussspath, Kreide und Aetzkalk.

Fabrikation. Nach der besten Methode von Ward und Wynants schliesst man den Feldspath mit Flussspath auf. Die feingepulverten Materialien werden in dem Verhältniss miteinander gemengt, dass die Menge des im Flussspath enthaltenen Fluors der im Feldspath enthaltenen Menge von Kalium äquivalent ist, darauf im Gypsofen, in Gasretorten oder in Cementöfen bis zum Fritten erhitzt und alsdann ausgelaugt. Dabei geht Kaliumhydroxyd in Lösung. Durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid führt man dieses in Carbonat über, scheidet gleichzeitig die in reicher Menge vorhandene Kieselsäure ab und dampft die Lösung von Kaliumcarbonat ein. Während dieses Vorganges wird das aus dem Feldspath herrührende Natriumcarbonat ausgesoggt. Der Laugenrückstand ist Pottasche. Ausbeute: 87 Proc.

b) Verarbeitung von organischem Rohstoff.

α) Aus dem Meer und seinen Abkömmlingen.

10) Verarbeitung der Meerespflanzen.

(Gewinnung von Kaliumjodid.)

[Zwölf Fabriken bei Glasgow, zwei in Irland, zwei in Brest und Cherbourg.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: 1) Jod. (S. Allg. Th. d. Abschn.)

Der Werth des Jods ist, seit dasselbe zur Darstellung der violetten, blauen und grünen Theerfarbstoffe unentbehrlich geworden ist, erheblich gewachsen. Sein Preis ist in demselben Maasse gestiegen, als der für die nebenbei gewonnenen Soda- und Kalium-

salze durch Erfindung des Le Blanc-Processes und Erschliessung des Stassfurter Abraumsalzlagers gefallen ist. Die Gewinnungskosten müssen jetzt vorwiegend vom Jod aufgebracht werden.

2) Schwefelsaures Kalium mit 50 Proc. Kaliumsulfat, 30 Proc. Magnesiumsulfat und anderen Salzen. 3) Kelpsalt, ein Gemisch von Natriumchlorid, Binatriumsulfat, Binatriumcarbonat (geschätztes Material für die Sodafabrikation). 4) Chlorkalium. 5) Schwefel. 6) Brom. (S. allg. Th. d. Abschn.) **Nebenproducte.** Alkalireiche Laugenrückstände, welche in die Bouteillenglasfabrikation gehen.

Statistik. 1874 wurden in Grossbritannien 121 T. Jod, davon neun Zehntel in Glasgow, in Frankreich 51 T. (1865 noch 1700 T. Kaliumsalze in Frankreich und England) gewonnen. Eine Fabrik (Paterson in Glasgow) verarbeitet 10000—12000 T. Meerpflanzenasche (Kelp) auf 36 T. Kaliumjodid, 2500 T. Kaliumchlorid, 1500 T. Kaliumsulfat, 5000 T. Kelpsalt, 100 T. Schwefel.

Rohstoff. Am Ufer des Meeres oder im Meerwasser gewachsene Pflanzen, namentlich Fucus-Arten und andere Tange. Dieselben haben die im Meerwasser sehr dünn vertheilten, leichtlöslichen Salze, besonders Kaliumjodid, in sich angesammelt.

Die Jodsalze sind im Meerwasser in Zehntausendsteln, oft in noch geringerer Menge enthalten, so dass die Gewinnung aus diesem selbst unmöglich wäre. — Die im Meere gewachsenen, angeschwemmten (getrifteten) Pflanzen sind reicher an Jod- und Kaliumsalzen als die am Ufer geschnittenen. Sie werden am Atlantischen Meere, besonders in der Normandie und in Schottland gesammelt.

Fabrikation. Uebersicht. Die Verarbeitung gleicht der des Abraumsalzes, ist aber wegen der Abwesenheit von Magnesium-, Calciumsalzen und anderen Verunreinigungen einfacher als jene. 1) Die Pflanzen werden verascht, wobei die Asche zu Blöcken, in Frankreich Varech, in England Kelp genannt, zusammenschmilzt. 2) Man laugt die Blöcke aus. Die Lauge besteht aus den Chloriden, Sulfaten, Jodiden, Carbonaten, Sulfiten, Hyposulfiten, Cyaniden und Sulfiden des Kaliums und Natriums. Die fünf letzteren sind aus den organischen Säuren der Pflanzen beim Veraschen entstanden. Die Chloride, Sulfate und Carbonate werden durch abwechselndes Soggen und Krystallisirenlassen (wie in Stassfurt, s. d.) aus der Lauge gehoben und durch Decken, erforder-

lichenfalls durch Umkrystallisiren gereinigt. Die dabei bleibende Jodlauge (1,33 — 1,38 spec. Gewicht) enthält ausser dem Natrium- bezhgw. Kaliumjodid noch Natriumchlorid, Natriumsulfat, -sulfid, -sulfit, -hyposulfit, -ferrocyanür (Spuren) und wenig Bromsalze, welche, wenn man jetzt unmittelbar das Jod abscheiden wollte, sich oxydiren und zur Bildung von Jodwasserstoffsäure und dadurch zu Jodverlust Veranlassung geben würden. ($J + H_2O +$ reducirende Stoffe = oxydirte Stoffe + JH). Man zersetzt daher die Salze zunächst durch Schwefelsäure, wobei eine grosse Menge Schwefel (1 Proc. vom Kelp) durch Zersetzung von Hyposulfiten gewonnen wird. Zugleich scheidet sich ein Theil des Mutterlaugensalzes als schwerlösliches Alkalisulfat ab. Aus den hiervon bleibenden letzten Mutterlaugen wird das Jod in England durch Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein, in Frankreich durch Chlor abgeschieden. Trotz der Gegenwart von Chlorverbindungen entwickelt sich nicht früher Chlor, als bis alles Jod-, bezhgw. Bromalkali zersetzt ist, denn: $KJ + Cl = J + KCl$. Die kleinen Mengen des mitabgeschiedenen Broms werden vom Wasser aufgenommen und durch Destillation mit Braunstein gewonnen. Das Jod reinigt man zuletzt durch Sublimation.

Ausbeute: Die Pflanzen geben 3—5 Proc. Kelp oder Varech. Dieses enthält 25—30 Proc. Kaliumchlorid, 10—12 Proc. Bikaliumsulfat, 6—7 Proc. Kaliumcarbonat, 15 Proc. eines Gemenges von Natriumcarbonat, -sulfat, -sulfit, -hyposulfit, -chlorid und -sulfid, 30—40 Proc. Sand und Alkalisilicat. Der Jodgehalt wechselt von 0,22—2,09 Proc. je nach der Art der Pflanze und den verschiedenen Theilen derselben (Blätter sind am reichsten). Aus 1000 Th. Tangasche werden ungefähr gewonnen: 4 Th. Jod, 236—280 Th. Kaliumchlorid, 173 Th. Kaliumsulfat, 134 Th. Kelpsalt. Die Angaben weichen hierüber sehr von einander ab. (S. nebenstehende Tabelle.)

Ausführung. Die Veraschung der getrockneten Pflanzen geschieht an Ort und Stelle meistens noch in roher Weise unter Verlust von viel Jod in Gruben. Die Masse schmilzt dabei auf ein Zweiundzwanzigstel zusammen. Man bildet Blöcke von 500 Kg.

Vorschläge, die Pflanzen (oeconomischer), statt sie zu veraschen, der trockenen Destillation zu unterwerfen (wie Steinkohle bei der Gasfabrikation), sind wegen des theuren Transportes der Seepflanzen nicht dauernd zur Ausführung gekommen. Man konnte dabei Paraffin, Leuchtöl, Leuchtgas, Essigsäure u. A., ferner eine zum Entfärben sehr brauchbare Kohle erhalten. Diese würde zur Ge-

Algen und Tange

verascht und geschmolzen

Kelp oder Varech

methodisch ausgelaugt

Rückstand

Lauge
Alkali-Chloride, -Jodide, -Sulfate, -Carbonate, -Hyposulfite, -Sulfide, -Cyanide u. a.

eingedampft.

es krystallisirt

in der Wärme

I. ein Gemisch von Bikalium- und Binatriumsulfat

II. ein Gemisch von Natriumchlorid, Natriumsulfat und -carbonat

beim Erkalten Kaliumchlorid

gedeckt

in Lösung Jodlauge

mit Schwefelsäure versetzt

es scheidet sich ab.

in der Wärme

beim Erkalten

Lösung (Jodlauge)

in England mit Braunstein destillirt

in Frankreich mit Chlor behandelt

Rohjod

häufig sublimirt

Laugenrückstand | schwefelsaures Kalium | Kelpsalz | Kaliumchlorid | Schwefel | Kaliumsulfat | raffinirtes Jod

winnung der Salze ausgelaugt werden. Ebenso erfolglos ist der Versuch geblieben, durch Gährung der nicht eingetrockneten Tange einen die Salze enthaltenden Saft zur Verarbeitung zu gewinnen. Neuerdings sollen die Pflanzen in continuirlich im Betriebe befindlichen Oefen verbrannt und die aus denselben tretenden Verbrennungsgase zum Trocknen neuer Mengen verwandt werden. Dadurch lassen sich in 24 Stunden mit 300—400 Kg. Steinkohle 60 T. Algen zu 3 T. Kelp verarbeiten.

Die Kelpblöcke werden methodisch ausgelaugt. Laugenrückstand: 30—40 Proc. vom Kelp. Aus der geklärten und eingedampften Lauge (1,180—1,20 spec. Gewicht) scheidet sich zuerst Calciumsulfat ab, nach weiterem Eindampfen krystallisirt ein Gemisch von 50 Proc. Kaliumsulfat, 30 Proc. Natriumsulfat und anderen Salzen mit 20 Proc. Wasser aus (schwefelsaures Kalium). Man dampft weiter ein und soggt dabei ein Gemenge von Natriumchlorid mit wenig Binatriumsulfat und Binatriumcarbonat heraus (Kelpsalt). Sobald sich Kaliumchloridkrystalle zeigen, wird die Lauge vom Feuer entfernt, dann krystallisirt beim Erkalten Chlorkalium von 80 bis 90 Proc., welches man durch Decken auf 92—93 Proc. bringt. In Frankreich lässt man das Kaliumsulfat nicht auskrystallisiren, sondern soggt es mit dem Kelpsalt aus und trennt die Salze nachher. Dieses Verfahren des abwechselnden Soggens und Krystallisirenlassens wird solange, in der Regel viermal, wiederholt, bis man eine sehr concentrirte Kaliumjodidlauge (Jodlauge) gewonnen hat. Die späteren Krystallisationen werden immer weniger rein. — Zur Jodabscheidung destillirt man mit Braunstein und Schwefelsäure (England) aus bleiernen Gefässen oder gusseisernen halbkugelförmigen Kesseln. Die Joddämpfe treten in Vorlagen aus Steinzeug, in denen sich alle 14 Tage etwa 100 Kg. Jod ansammeln. — In Frankreich wird nur eine zur Zersetzung der Alkalisulfide und -carbonate erforderliche Menge Schwefelsäure zugesetzt und die vom dabei ausgeschiedenen Schwefel getrennte Lauge, um alle Schwefelverbindungen in Sulfate überzuführen, mit etwas Braunstein eingetrocknet und geglüht, dann mit Wasser ausgelaugt und die Lauge auf 32° B. verdünnt. [In letzter Zeit scheint die Oxydation billiger durch atmosphärische Luft ausgeführt zu werden.] Das Jod wird durch Chlor abgeschieden, decantirt und auf Thonplatten getrocknet.

Bei der Abscheidung des Jods muss namentlich beim französischen Verfahren vorsichtig und langsam gearbeit werden. Ein

Ueberschuss von Chlor bewirkt Bildung von flüchtigem Chlorjod; fehlt es an Chlor, so bleibt ein Theil des Kaliumjodids unzersetzt. Auch beim englischen Verfahren ist, weil die Lauge noch Chlorverbindungen enthält, die Bildung von Chlorjod möglich, freilich erst dann, wenn alles Kaliumjodid zersetzt ist, denn $KJ + Cl = KCl + J$. — Die Sublimation geschieht in steinernen (etwa 20 Kg. fassenden) Retorten, von denen jedesmal sechs in einem Ofen und zwar in Sand oder in einer Salzlösung stehen.

Vorschläge zu einer rationelleren Abscheidung des Jods haben noch keinen Eingang zu finden vermocht:

1) Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Jodlauge entbindet Eisenchlorid alles Jod: $2HJ + Fe_2Cl_6 = 2J + 2HCl + 2FeCl_2$. Das Jod fällt als schwarzes Pulver nieder. 2) Aus der angesäuerten, also Jodwasserstoffsäure enthaltenden Lauge wird das Jod mittelst Pyrokaliumchromat gefällt und darauf sublimirt: $6KJ + Cr_2O_7K_2 + 10SO_2(OH)_2 = 6J + (SO_2O_2)_4.Cr_2, SO_2(OK)_2$ (Chromalaun) $+ 6SO_2.OK.OH + 7H_2O$. 3) Man fällt das Jod durch ein Kupferoxydulsalz (in der Regel in Gestalt von Kupfervitriol, dem zur Reduction Eisenvitriol oder Mononatriumsulfit zugesetzt ist) als Kupferjodür und setzt es daraus mit Braunstein und Schwefelsäure in Freiheit: a) $2KJ + 2SO_2.O_2Cu + 2SO_2.O_2Fe = (SO_2.O_2)_4Fe_2K_2 + Cu_2J_2$; b) $Cu_2J_2 + 2MnO_2 + 4SO_2(OH)_2 = 2SO_2.O_2Cu + 2SO_2.O_2Mn + 4H_2O + 2J$, oder: $Cu_2J_2 + 3MnO_2 = 2CuO + Mn_3O_4 + 2J$. — [Auch die Zersetzbarkeit der Jodwasserstoffsäure durch Untersalpetersäure (NO_2) ist zur Abscheidung und gleichzeitigen Trennung von Brom benutzt worden: $2HJ + NO_2 = 2J + NO + H_2O$.] 4) Die Alkalijodide werden in der Jodlauge durch Einleiten von Chlor, durch Kaliumpermanganat, oder Kaliumchlorat in Jodate verwandelt, dann fällt man die Jodsäure als Baryumjodat und setzt dieses mit Bikaliumsulfat in Kaliumjodat um. Das letztere wird zur Erzeugung von Kaliumjodid geglüht und durch Umkrystallisation gereinigt. — In neuester Zeit hat man vorgeschlagen, das Jodat dadurch in Jodid zu verwandeln, dass man die Lösung des ersteren mit Eisenfeile oder Zinkstaub schüttelt. Die Reduction soll leicht von statten gehen.

Darstellung von Kaliumjodid.

Die grösste Menge Jod wird als Kaliumjodid (in der Photographie und Medicin) verwandt.

Man erhält dies Salz durch Einfügen von Jod in möglichst »reine Kalilauge (weil Kaliumjodid seiner grossen Löslichkeit wegen schlecht zu reinigen ist); das Product muss zur Reduction von nebenbei entstandenem Kaliumjodat mit Kohlenpulver, Kienruss oder mit (durch Säuren ausgezogener) Holzkohle zur Trockne gebracht und schwach geglüht werden. $JO_3K + 3C = JK + 3CO$. Ohne Kohlenzusatz spritzt die Masse umher.

Oder (selten) man bildet durch Behandlung von Jod mit Eisen und Wasser Eisenjodürjodid, welches mit Monokaliumcarbonat umgesetzt wird ($FeJ_2 . Fe_2J_6 + 8CO.OK.OH = 8KJ + FeO . Fe_2O_3 + 8CO_2 + 4H_2O$). Die Lösung wird eingedampft und krystallisiren gelassen. — Am rationellsten, nämlich mit Nebengewinnung von Barymsulfat (Blanc fixe), zersetzt man das durch Reduction mit Kohle aus Barymsulfat (gemahlenem Schwerspath) dargestellte Barymsulfid durch Jod und fällt die gewonnene Barymjodidlauge mit Bikaliumsulfatlösung: $BaJ_2 + SO_2(OK)_2 = 2KJ + SO_2 . O_2Ba$.

11) Verarbeitung von Salzpflanzen auf Soda.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Barilla oder Alicantesoda (Spanien) mit 25—30 Proc. Binatriumcarbonat. 2) Salicor (Mittelmeer, Narbonne) mit 14—15 Proc. Binatriumcarbonat. 3) Blanquette (Mittelmeer) mit 3—8 Proc. Binatriumcarbonat. 4) Araxessoda (Armenien) u. A.

Rohstoff. Rohe Soda oder Sodaasche, eine harte, graubraune, schlackenartige Masse, die Asche von Salzpflanzen, mit 3—30 Proc. Binatriumcarbonat.

Besondere Pflanzen, namentlich Arten von Salsola, Salicornia, Atriplex, Fucus u. A., welche am und im Meere oder auf mit Salzlösung getränktem Boden (Salzsteppen) wachsen, sammeln das Natrium, an Schwefelsäure und namentlich an organische Säuren gebunden, in sich an, wie die Landpflanzen das Kalium. Sie wurden früher behufs der Sodagewinnung angebaut. In Spanien (Alicante, Malaga, Cartagena, Canarische Inseln) wird aus Salsolaasche (bester Rohstoff) die Barilla oder Alicantesoda, am Mittelmeer (Narbonne) aus Salicornia annua Salicor, aus Salicornia-, Salsola-, Statice- und Atriplexarten am Mittelmeere die Blanquette dargestellt. Ihr entspricht die in Armenien gewonnene Araxessoda. Man trocknet die Pflanzen am Strande und verascht sie in Gruben. Dabei sintert oder schmilzt die Asche zu einer 3—30 Proc. Binatriumcarbonat enthal-

tenden, steinharten Masse (rohe Soda oder Sodaasche). Früher wurde auch die wenig Ausbeute liefernde Asche der im Meere gewachsenen Fucusarten, Kelp (s. S. 369), aus der man ja noch jetzt Soda in kleiner Menge als Nebenproduct gewinnt, auf diese vorzugsweise verarbeitet.

Fabrikation. Die Sodaasche wird entweder als solche in den Handel gebracht oder durch Auslaugen, Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lauge vorher gereinigt.

β) Aus der festen Erdkruste.

12) Verarbeitung von Holzasche.

(Gewinnung von Pottasche.)

Diese Industrie, einst die fast ausschliessliche Quelle aller Pottasche, ist gegenwärtig durch gewinnbringendere Verfahren: Gewinnung aus Schlempekohle, Schafwollschweiss, namentlich aber aus Kaliumchlorid (nach Le Blanc's Verfahren) auf mehr als die Hälfte der früheren Production eingeschränkt. Die Ausfuhr aus Russland und Amerika, den Stammsitzen dieses Betriebes, ist in den letzten Jahren um die Hälfte bis zwei Drittel gesunken.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct. Rohe Pottasche. Je nach ihrer Herkunft heisst sie: siebenbürgische, ungarische, galizische, illyrische, toscanische, russische, amerikanische (s. Allg. Th. d. Abschn.).

Die russische Pottasche kommt entweder a) als kasansche ächte Holzasche in weissgrauen oder schmutzig bläulichen Brocken mit 60 Proc. Kaliumcarbonat (zu 570 M. für die Tonne) oder b) als Sonnenblumenasche (aus Stengeln der ihres Samenöls wegen in grossem Maassstabe gebauten Sonnenblumen) in gleicher Gestalt wie die vorige, aber nur mit 50 Proc. Alkalicarbonat (darunter viel Natron) zu 50 M. für die Tonne in den Handel. — Die amerikanische Pottasche enthält in der Regel (4—50 Proc.) Aetzkali; sie wird entweder als „Perlasche" (die reinste Rohpottasche, eigentlich raffinirte Pottasche) zu 1020 M. oder als „Steinasche" mit 74 Proc. Kaliumcarbonat (natronhaltig) zu 740 M. für die Tonne in der Aetznatron ähnlichen Form (durch Eisenoxyd roth gefärbt) eingeführt.

Nebenproducte. 1) Laugenrückstand (Seifensiederasche), aus Calciumcarbonat und -phosphat (11 Proc.), Sand, Thon und wenig Alkali bestehend. Er wird in der Glasfabrikation, bei der Darstellung von Plantagensalpeter und zum Düngen verwandt. 2) (Mitunter) Kaliumsulfat, s. Allgem. Th. d. Abschn.

Statistik. In Russland lieferten 1867 188 Pottaschefabriken mit 1181 Arbeitern für 8 Mill. M. Pottasche. Davon ging die Hälfte ins Ausland. — In Ungarn wurden 1873 von 28 Pottaschefabriken 160—170 T. (zu 80—90000 M.) fabricirt.

Rohstoff. Holzasche, bestehend aus Kaliumcarbonat (vor-

herrschend), Chloriden, Bromiden, Jodiden und Fluoriden, Carbonaten, Phosphaten, Sulfaten und Silicaten von Kalium, Natrium (Lithium, Rubidium), Calcium, Magnesium, Eisen (Mangan). [Buchenholzasche enthält: 15,40 Proc. Kaliumcarbonat, 2,27 Proc. Kaliumsulfat, 3,40 Proc. Natriumcarbonat, 0,20 Proc. Natriumchlorid, 78,73 Proc. unlösliche Bestandtheile. Sie wird entweder durch Verbrennen ganzer Bäume (Amerika, Russland, Siebenbürgen, Illyrien, Ungarn u. s. w.), als Waldasche oder aus den Feuerungsanlagen von Holzheizungen als Brennasche gewonnen. Die letztere ist häufig mit Asche von Torf, Braun-, Steinkohlen oder mit schon ausgelaugter Asche (Seifensiederasche) verfälscht. — Der Kaliumgehalt der Pflanzen ist je nach der Art derselben, nach Klima, Boden, Jahreszeit, Alter ein sehr verschiedener, auch enthalten die verschiedenen Theile einer Pflanze ungleiche Mengen von Kaliumsalzen:

Fichtenholz liefert 0,045 Proc. Pottasche, Pappelholz 0,075 Proc., Buchenholz 0,145 Proc., Eichenholz 0,153 Proc., Weidenholz 0,285 Proc., Ulmenholz 0,390 Proc., Weizenstroh 0,390 Proc., Disteln 0,500 Proc., Weinreben 0,550 Proc., Gerstenstroh 0,580 Proc., Farnkraut 0,626 Proc., Binsen 0,722 Proc., Maisstengel 1,750 Proc., Sonnenblumenstengel 2,000 Proc., Wucherblumen 2,500 Proc., Brennnesseln 2,503 Proc., Wickenkraut 2,750 Proc., Wermuthkraut 7,300 Proc., Erdrauchkraut 7,900 Proc. — Buche, Ulme, Ahorn, Lärche und Birke sind die ausgiebigsten Bäume. Getreidestroh ist des hohen Kieselsäuregehaltes (60 Proc. und mehr) wegen ungeeignet. Die Ausbeute an Pottasche und Natriumcarbonat aus Buchen, welche auf Kalk-, auf Gyps-, auf Sandsteinboden gewachsen waren, verhielt sich wie 17,7 : 14,6 : 7,9. Am kaliumreichsten ist die Rinde der Bäume, daran am ärmsten der Stamm, reicher als dieser sind die Zweige, noch reicher die saftigen Blätter. — Ein Arbeiter kann täglich 50 Kg. Asche liefern.

Gewinnung. Uebersicht. Die Asche wird ausgelaugt. Um sie fester in das Laugegefäss einstampfen zu können und gleichmässiger vom Wasser durchdringen zu lassen, feuchtet man sie vorher an (benetzt sie). Die gewonnene Lauge wird zu einer, von organischen Stoffen dunkelbraun gefärbten Masse: rohe Pottasche, Fluss, Salz, welche noch 10—20 Proc. Wasser enthält, eingetrocknet. Dampft man nicht gleich zur Trockne, sondern lässt die concentrirte Lösung erkalten, so scheiden sich Kaliumsulfat und Kaliumchlorid ab, wodurch gleich eine Reinigung der Pottasche erzielt wird. Zur Zerstörung der organischen Bestandtheile der rohen Pottasche und zur Entfernung des Wassers er-

hitzt man sie im Flammofen bis zum Weisswerden. Damit sie nicht zerfliesse, wird sie nach dem Erkalten möglichst rasch verpackt.

Ausführung. Das Benetzen der Asche geschieht auf einer Steinflur oder in Kasten (Netzkasten), das Auslaugen in hölzernen Fässern von der Gestalt umgekehrter, abgestumpfter Kegel (Aescher) oder viereckigen Kasten mit eingelegtem Siebdoppelboden, der, um die Asche zurückzuhalten, mit Stroh bedeckt ist. Drei oder mehr Laugekasten sind behufs systematischen Betriebes miteinander verbunden. In Amerika vermischt man die Asche vor dem Auslaugen mit gebranntem Kalk oder Kalkhydrat, um dadurch eine kaliumhydroxydhaltige Pottasche (Steinasche) zu erzielen: $CO(OK)_2 + Ca(OH)_2 = CO.O_2Ca + 2KOH$. — Das Versieden der Lauge geschieht in flachen, eisernen Pfannen mit unterschlägiger Feuerung (vortheilhafter würde oberschlägige sein). Es wird so lange Lauge nachfliessen gelassen, bis eine aus der Pfanne genommene Probe krystallinisch erstarrt. Hierauf lässt man unter Mässigung der Wärmezufuhr die Masse entweder freiwillig zur Trockene kommen, sie enthält dann etwa 6 Proc. Wasser und muss mit Hammer und Meissel aus der Pfanne losgeschlagen werden (ausgeschlagene Pottasche), oder man rührt, wenn der erwähnte Punkt eingetreten ist, zur Trockene, wodurch ein Festbacken an den Pfannenwandungen vermieden, aber auch ein Salz mit 12 Proc. Wasser erhalten wird (ausgerührte Pottasche). Die Calcination wurde früher in Töpfen (daher der Name „Pottasche"), sie wird jetzt allgemein auf der Sohle eines Flammofens vorgenommen. Die Temperatur muss dabei unter fortwährendem Rühren vorsichtig geleitet werden und darf sich nicht bis zum Schmelzen der Masse erheben, weil die letztere sonst organische Stoffe umschliessen und deren Verbrennung verhindern würde. Anfangs entweicht das Wasser, dann verkohlen die organischen Stoffe, die Masse wird schwarz. Zuletzt, nachdem aller Kohlenstoff verbrannt ist, erscheint sie weiss. [Die Entstehung einer bläulichen, von Kaliummanganat herrührenden Färbung zeigt das Ende des Processes an, da das Salz erst nach Entfernung allen Kohlenstoffs sich bilden kann.] Das Kühlen der aus dem Ofen gezogenen Masse geschieht auf einem vor dem Ofen befindlichen gepflasterten Platze (Kühlheerde). — Die Perlasche wird in Amerika durch Auflösen der Pottasche, Wiedereintrocknen und Calciniren der geklärten Lösung (also durch einen Raffinationsprocess) gewonnen.

Chemische Aufsicht. 1) **Rohstoff.** Die Güte der Asche wird in den Fabriken gewöhnlich durch den Geschmack, genauer durch das mit dem Aräometer ermittelte specifische Gewicht einer zu diesem Zweck hergestellten Probelauge bestimmt. 2) **Product** s. Allgem. Th. d. Abschn.

13) Verarbeitung von Rübenmelasse bezhgsw. Schlempekohle.

(Gewinnung von Pottasche.)

Am ausgedehntesten im nördlichen Frankreich, Belgien, Deutschland und Oestreich betrieben.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: (durch Eisenoxyd gefärbte) rohe Pottasche (rothes Salz) mit 82 bis 84 Proc. Kaliumcarbonat, 7 Proc. Natriumcarbonat, 3 Proc. Kaliumchlorid, 4 Proc. Kaliumsulfat, 2 Proc. Wasser und unlöslichen Stoffe; mitunter auch raffinirte Pottasche mit bis zu 90 Proc. Kaliumcarbonat und höchstens 4 Proc. Natriumsalzen. Die Melassenpottasche ist wegen ihres wechselnden Natriumgehaltes die am wenigsten allgemein verwendbare. — **Nebenproducte:** 1) Kaliumsulfat (s. S. 312), 2) Kaliumchlorid, seines Kaliumsulfatgehaltes (10—12 Proc.) wegen sehr geeignet zur Pottaschefabrikation nach Le Blanc (s. d.), 3) Natriumcarbonat (S. 312), s. Allgem. Th. d. Abschn., 4) Laugenrückstand (als Düngmittel verwandt).

Statistik. Gesammtproduction: 12000 T. Pottasche von durchschnittlich 84 Proc. Kaliumcarbonat. Davon liefert das nördliche Frankreich 64 Proc., Deutschland (Provinz Sachsen, Pommern, Brandenburg, Rheinprovinz) 24 Proc., Oestreich (Mähren) 8 Proc., Belgien 4 Proc. (s. Allgem. Th. d. Abschn.)

Rohstoff. Schlempekohle oder Salin, eine schwarze, poröse Masse mit einem Gehalt von 30—35 Proc. Kaliumcarbonat, 18—20 Proc. Natriumcarbonat, 18—22 Proc. Kaliumchlorid, 6—8 Proc. Kaliumsulfat, 15—28 Proc. unlöslichen Stoffen.

Mitunter wird die Schlempe (der Rohstoff zur Bereitung der Schlempekohle, s. u.) als solche zum Düngen verwandt. Dies ist jedoch in der Regel ein unöconomisches Verfahren, weil man mit billigeren Kaliumsalzen, als jene enthält, denselben Zweck erreichen kann. Zuweilen geht auch die Schlempekohle direct in Salpeterfabriken zur Umsetzung des Natriumnitrates in Kaliumsalpeter. — Die Schlempekohle erhält man als Nebenproduct bei der Gewinnung von Alkohol aus Melasse (s. d.). Die Melasse mit 47—50 Proc. Zucker, 31—35 Proc. anorganischen Salzen und organischen Stoffen (10—12 Proc. Asche) wird auf 8—11° B. verdünnt, zur Neutralisation von Alkali und zur Ueberführung von gährungsunfähigem in gährungsfähigen Zucker mit 0,5—1,5 Proc. Salzsäure versetzt. (Man verwendet keine Schwefelsäure, die sich sonst wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze empfehlen würde, um die Bildung von leichtlöslichem Alkalisulfid (durch reducirende Einwirkung des Kohlenstoffes auf das Sulfat entstehend) zu vermeiden.) Die Melasse

wird darauf durch Hefe in Gährung versetzt und nach Vollendung derselben der Alkohol abdestillirt. Die zurückbleibende Schlempe (Vinasse) (41° B.) neutralisirt man mit Kalk, bringt sie auf der Sohle eines Flammofens zur Trockne und calcinirt sie. Dabei entzündet sich die Masse in Folge des über sie hinziehenden Luftstromes und des in ihr enthaltenen Salpeters. Man muss ein Schmelzen vermeiden, um der Reduction von Sulfat zu Sulfid und der Bildung einer zu compacten und daher schwierig auslaugbaren Masse vorzubeugen.

Fabrikation. Die Schlempekohle wird ausgelaugt, die Lauge eingedampft und dabei das sich ausscheidende Kaliumsulfat (dies erscheint zuerst) und Natriumcarbonat (welches sich später ausscheidet) ausgesoggt. Beim darauf folgenden Erkaltenlassen der Lösung krystallisirt Kaliumchlorid (mit 10—12 Proc. Kaliumsulfat). Man dampft die davon abgezogene Lösung weiter ein. Dabei scheidet sich Natriumcarbonat ab, beim Erkalten krystallisirt aus der davon getrennten Lösung ein Salzgemisch von vorwiegend Kalium- und Natriumcarbonat (mit geringer Menge von Kaliumsulfat und -chlorid). Die letzte Mutterlauge liefert beim Eintrocknen und Calciniren die rohe Pottasche, das „rothe Salz". Bringt man dieselbe nicht gleich zur Trockene, sondern dampft langsam und vorsichtig ein, schöpft das dabei niederfallende Natriumcarbonat aus, lässt dann zur Abscheidung von noch gelösten, aber erst bei niedriger Temperatur krystallisirenden Salzen erkalten und dampft erst die von den dabei abgeschiedenen Salzen (Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat) abgezogene Lauge zur Trockene, so gewinnt man ein statt 82—84 Proc. bis zu 90 Proc Kaliumcarbonat enthaltendes Product (s. oben). Das (zuerst) ausgeschiedene Kaliumsulfat, sowie das auskrystallisirte Kaliumchlorid sind, nachdem sie mit kaltem Wasser gewaschen (gedeckt) worden, hinlänglich rein. Die Soda wird durch Waschen mit einer heissen, reinen Sodalösung vom anhaftenden Kaliumchlorid und Kaliumcarbonat getrennt und dadurch auf einen Gehalt von 95 Proc. Natriumcarbonat gebracht. Das Gemisch von Kalium- und Natriumcarbonat setzt man den von einer neuen Schlempekohleauslaugung kommenden Rohlaugen wieder zu, so dass es von neuem den Trennungsprocess durchläuft. — A u s b e u t e: 1 Hectare Rübenland producirt 4000 T. Rüben, welche 2350 Kg. Zucker, 1177 Kg. Melasse, 128 Kg. rohe Pottasche liefern (s. umst. Tab.)

Chemische Aufsicht (s. Allgem. Th. d. Abschn.)

Verarbeitung der Schlempekohle.

Schlempekohle

methodisch mit heissem Wasser ausgelaugt

Lauge von 27° B ×

mit überhitztem Wasserdampf auf 30° bis 35° B. eingedampft

- dabei krystallisirt: Kaliumsulfat (90 procentig) — gedeckt
- Mutterlauge davon auf 42° B. eingedampft:
  - dabei krystallisirt
    - zuerst
    - darauf
  - Beim Erkalten
    - krystallisirt: rohes Kaliumchlorid — gedeckt
    - Mutterlauge davon auf 48° bis 50° B. eingedampft
      - dabei krystallisirt:
      - beim Erkalten
        - krystallisirt: Binatriumcarbonat und Bikaliumcarbonat (geht nach ×)
        - die Mutterlauge davon wird
          - eingetrocknet und calcinirt
          - oder langsam abgedampft
            - dabei scheidet sich aus
            - Beim Erkalten
              - krystallisirt: Binatriumcarbonat und Bikaliumcarbonat (geht nach ×)
              - die Mutterlauge davon: wird eingetrocknet

Kaliumsulfat — Natriumcarbonat — Kaliumchlorid — Natriumcarbonat — rothes Salz — Natriumcarbonat — reine Pottasche

14) Verarbeitung von Woll-schweiss.

(Gewinnung von Pottasche.)

Ist nur in Gegenden intensiver Wollzucht möglich (Frankreich, England, Deutschland, Oestreich).

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: [1) Gereinigte Wolle], 2) Pottasche mit durchschnittlich 73 Proc. Kaliumcarbonat, 4 Proc. Natriumcarbonat, 6 Proc. Kaliumchlorid, 6 Proc. Kaliumsulfat, 10 Proc. Wasser und unlöslichen Stoffen. **Nebenproducte:** 1) Kaliumchlorid (S. 311), 2) Kaliumsulfat (S. 312). [3) Namentlich früher: Leuchtgas und Ammoniak.] Noch heute wird mitunter Fettsäure, welche man als Schmiermittel verwendet oder welche in die Stearinfabrikation geht, gewonnen. — **Statistik.** In Rheims, Elberfeld, Fourmies werden jährlich 27000 T. Wolle (von 6750000 Schafen) verwaschen. Daraus lassen sich 1168 T. Pottasche im Werthe von 1500000 M. gewinnen. In Belgien existiren zwei Fabriken (Lüttich und bei Verviers), ausserdem giebt es solche in Antwerpen, Brügge, Hannover u. a. O. England hätte aus den 1863 aus Australien und vom Cap eingeführten 63000 T. Wolle 7000 T. Pottasche (zu 4800000 M.) gewinnen können.

Rohstoff. Ungewaschene Schafwolle (Fliesse).

Der in der Wolle angesammelte, von den Schafen ausgeschiedene Schweiss (suint) besteht 1) aus einer in Wasser (namentlich warmen) löslichen Kaliumseife (ölsaures, stearin- und palmitinsaures Kalium), 2) aus in Wasser nicht aber in alkalischen Flüssigkeiten löslichen Fettkörpern: nach Schulze Benzoesäure-Cholesterinäther. [Man erklärt die Entstehung der Kaliseife aus der Einwirkung des von den Schweissdrüsen der Schafe ausgeschwitzten Kaliumcarbonates auf das in der Wolle enthaltene Fett.] Der Natriumgehalt des Schweisses schwankt nach der Art des Futters. Auf 100 Theile von einem Schafe gelieferten Kaliums kamen an der Meeresküste 13,1 Th. Natrium, weiter im Lande 3,3 Th., im Innern 3,6 Th. — 100 Theile Wolle enthalten durchschnittlich 15 Theile Schweiss, aus denen 5 Th. Pottasche gewonnen werden. Feine Wolle ist reicher als grobe. — Havrez hat vorgeschlagen, wegen des Cyangehaltes des Wollschweisses diesen statt auf Pottasche auf Blutlaugensalz zu verarbeiten.

Fabrikation. Früher wurde die Wolle nur mit heissem Wasser methodisch ausgelaugt, die Lauge von 1,01 spec. Gewicht eingetrocknet und der kohlige Rückstand in Gasretorten der trockenen Destillation unterworfen. Man gewann als Nebenproduct (dem Erzeugnisse der trockenen Destilla-

tion von Steinkohle ähnlich) Kohlenwasserstoffe (Leuchtgas) und Ammoniak. Der Retortenrückstand wurde, wie die Schlempekohle (s. d.), durch Auslaugen und fractionirte Krystallisation in seine Bestandtheile: Pottasche, Kaliumsulfat und -chlorid zerlegt. — Jetzt wird, um gleichzeitig die Fettkörper (welche nachher als Heizstoff nützen) zu gewinnen, die Wolle in der Regel zuerst mit alkalischen Flüssigkeiten: Pottasche, Soda, Seifenwasser, gefaultem Urin (welche jene lösen), dann mit Wasser gewaschen. Die so gewonnene Lauge dampft man ein, calcinirt sie darauf und reinigt sie häufig durch nochmaliges Auflösen, Absetzenlassen und Wiedereindampfen.

Das Waschen der Wolle geschieht methodisch in aus mehreren Abtheilungen bestehenden Apparaten (Leviathans). Bevor sie in eine neue Abtheilung gelangt, wird sie durch ein Walzenpaar ausgerungen, mitunter noch durch besondere Maschinen gespült. Das Eindampfen und Calciniren der Lauge geschieht in den belgischen Fabriken nach Mittheilungen von Landolt und Stahlschmidt*) in folgender Weise: Die gemauerte Verdampfpfanne des Flammofens ist durch eine, dieselbe etwa in der Mitte der Quere nach durchziehende, bis 10 Ctm. unter dem Flüssigkeitsspiegel hinabreichende Scheidewand in zwei Theile getheilt. Ein Exhaustor, an dem der Feuerung entgegengesetzten Ende des Ofens angebracht, saugt die Verbrennungsgase unter der Scheidewand, also durch die Flüssigkeit hindurch, und bewirkt hierdurch eine erhebliche Ersparniss an Brennmaterial. Nachdem die Lauge in diesem Ofen bis zur Syrupdicke eingedampft ist, wird sie in einem daneben liegenden zweiten Ofen hinübergelassen und calcinirt. Die am Schluss dieser Operation entwickelten, brennbaren Gase entzünden sich und werden von diesem Moment an, nachdem man die Verbindung des zweiten Ofens mit dem Schornstein unterbrochen hat, in den ersten Ofen hinüber geleitet und dienen hier zur Unterstützung der Verdampfung. Nach beendeter Verbrennung wird die glühende Masse in einen gemauerten Behälter gezogen, in welchem sie drei Wochen verbleibt und während dieser Zeit ausglimmt. Die erhaltene rohe Pottasche wird zum Theil zur Wäsche mit verwendet, zum Theil an die Raffinerien abgegeben.

Chemische Aufsicht s. Allgem. Theil d. Abschn.

Darstellung von gereinigter (raffinirter) Pottasche.

[In England ausgedehnt betrieben.]

Erzeugnisse und Verwendung. Gereinigte oder raffinirte Pottasche. Dieselbe kommt in Gestalt kleiner Würfel in den

*) Im Auszuge aus Hofmann's Bericht über die Entwickelung u. s. w.

Handel, enthält bis zu 90 Proc. Kaliumcarbonat, 0—10 Proc. Natriumcarbonat, 1—8 Proc. Kaliumsulfat, 0—4 Proc. Kaliumchlorid und besitzt chemisch rein ungefähr die Zusammensetzung: $2CO(OK)_2 . 3^1/_2 H_2O$. — Sie wird zur Fabrikation von Flintglas (England), im wissenschaftlichen Laboratorium und in der Pharmacie verwandt.

Rohstoff. Rohe Pottasche, am liebsten die bereits einmal raffinirte „Perlasche".

Fabrikation. Die möglichst reine, rohe Pottasche wird mit einer, zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser behandelt. Dabei bleibt ein grosser Theil der fremden, schwerer löslichen Salze zurück. Ein weiterer scheidet sich beim Eindampfen der Pottaschelösung (s. o.) aus. Die letztere wird zuletzt zur Trockne gebracht. Man wiederholt das Reinigungsverfahren bis zum Ganzweisswerden der Pottasche. [Mitunter wird die Pottasche zur Verwandelung des in ihr enthaltenen Kaliumhydroxyds und Kaliumsulfids in Carbonat vor dem Lösen und Wiedereintrocknen mit Sägespänen im Flammofen geglüht (Lancashire). Im Kleinen stellt man chemisch reine Pottasche durch Glühen von organischen Kalisalzen, besonders von Weinstein für sich oder mit Salpeter, oder durch Erhitzen von Monokaliumcarbonat dar.]

B. Chemische Umsetzungen zwischen den Rohstoffen.

a) Darstellung der Carbonate aus den Chloriden.

α) Darstellung der Carbonate nach Le Blanc.

Uebersicht (S. umstehende Tabelle).

1) Verarbeitung von Kochsalz und Schwefelsäure bezhgsw. Schwefligsäureanhydrid auf Natriumsulfat und Salzsäure.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Glaubersalz, Sulfat, Binatriumsulfat, $SO_2(ONa)_2$. 2) Salzsäure, HCl. S. Allgem. Theil d. Abschn.

Rohstoffe. 1) Kochsalz (Steinsalz ist geeigneter als Soggesalz). 2) Schwefelsäure von 52—54° B., an Stelle dieser neuerdings Schwefligsäureanhydrid.

(1)

Alkalichlorid + Schwefelsäure

Salzsäure | Sulfat

(2)

Salzsäure + Sauerstoff [aus Braunstein, (Luft oder anderen Oxydationsmitteln)]

Chlor

Chlor + Calciumhydroxyd → Chlorkalk

[Chlor + Kaliumhydroxyd] → Kaliumchlorat

(3)

Sulfat + Calciumcarbonat + Kohle

Carbonat + (Soda, Pottasche) | Hydroxyd (Aetznatron, Aetzkali) + Calciumpolysulfid

(4)

[Carbonat + Kohlensäure-anhydrid → Bicarbonat]

(5)

Calciumpolysulfid + atmosphärischer Sauerstoff + Salzsäure → Schwefel bezhgw. Hyposulfite

Die Darstellung von Soda und von Pottasche bei (3) (oben) verlauft (s. u.) fast gleichartig. [Bei der Darstellung von Pottasche wird als weiteres Nebenproduct noch Blutlaugensalz gewonnen.] Die Ausdehnung der Pottascheindustrie (nach Le Blanc) ist gegenwärtig noch weit kleiner als die von Soda.

Meist ist mit dieser Gruppe von Industrien (Le Blanc-Process) noch die Fabrikation von der zur Sulfatbildung erforderlichen Schwefelsäure verbunden.

Fabrikation. *Aelteres Verfahren* [*mittelst Schwefelsäure*] (noch in grösstem Umfange ausgeführt). **Uebersicht.** Man lässt bei hoher Temperatur Schwefelsäure von 52—54° B. (Kammersäure) auf Natriumchlorid (Kochsalz) einwirken. Dabei bildet sich zuerst (I. Wandlung) Mononatriumsulfat (saures schwefelsaures Natrium) und Salzsäure: $NaCl + SO_2(OH)_2 = SO_2.ONa.OH + HCl$, dann bei gesteigerter Temperatur (II. Wandlung) Binatriumsulfat und Salzsäure: $NaCl + SO_2.ONa.OH = SO_2(ONa)_2 + HCl$. — Das Salzsäuregas wird durch Wasser, welches man feinvertheilt mit ihm in Berührung bringt, verschluckt. Ausbeute: Eine Beschickung (von 600 Kg. Salz und 648 Kg. Schwefelsäure von 52—54° B.) liefert etwa 102—114 Proc. Sulfat, 90—115 Proc. Salzsäure von 21—22° B. [Man nimmt absichtlich eine zur Umsetzung nicht ganz ausreichende Menge Schwefelsäure, um die Bildung von Mononatriumsulfat zu vermeiden.]

Ausführung. Früher wurde die Bildung des Sulfates in Röhren, ähnlich den Retorten zur Steinkohlengaserzeugung, vorgenommen. Jetzt vollzieht man jede der beiden Wandlungen in einem besonderen Gefässe und zwar entweder (nur noch selten) die erste in einer von der abziehenden Feuerung geheizten Muffel, die zweite auf der Sohle eines Flammofens, auf welche der in der Muffel nicht mehr veränderte Stoff geschafft wird, oder (häufiger): die erste in grossen, flachen, vom Feuer umspielten, gusseisernen Pfannen (Schalen von 2,74 M. Durchmesser und 0,52 M. Tiefe), welche etwa 50 T. fassen und von ähnlichen, etwas kleineren (0,3 M. tiefen) Schalen, welche Oeffnungen zum Füllen und Entleeren besitzen, bedeckt sind; die zweite in grossen, aus dünnen Backsteinen aufgeführten Muffeln (9,14 M. lang, 2,74 M. breit). Die Muffeln werden mit directer Feuerung, die Pfannen mit der von dieser abziehenden geheizt. — Die erste Gattung (Flammofen) gestattet die Production von mehr und hochgradigerer Waare, und beansprucht weniger Reparaturen, die zweite (Muffelöfen) erlaubt eine vollständigere Verdichtung der Salzsäure [die aus dem Flammofen tretenden Gase enthalten noch 20—40 Proc. Salzsäure], billigere Anlage der dazu erforderlichen Apparate, die Herstellung einer concentrirteren Säure und die Anwendung von Steinkohle zur Feuerung. Gasheizung hat sich bislang nicht bewährt. — Der Process dauert in England 1 bis 1½, in Deutschland 2—4 Stunden. Die Umsetzung wird in den Pfannen in Wirklichkeit weitergeführt als bis zur Bildung von Mononatriumsulfat, es entwickeln sich hier schon 70 Proc. aller Salzsäure. Man schafft die Masse, sobald sie steif wird, nach der Muffel hinüber und arbeitet sie hier um. Die möglichst vollständige Verdichtung und Absorption des Salzsäuregases ist nicht nur aus oeconomischen, sondern auch aus Gesundheitsrücksichten für die Umgebung erforderlich. In England, wo 1862 noch 800000 Cbm.

Salzsäure in die Luft gingen, bestimmt seit 1863 das Gesetz (alcali act), dass höchstens 5 Proc. der von einer Fabrik entwickelten Menge entweichen dürfen und seit 1874, dass 1 Cbm. der austretenden Gase nicht mehr als 0,454 Gr. Säure enthalten darf. Dadurch ist der Uebelstand aber noch nicht beseitigt; die absolute Menge der in die Luft entweichenden Gase ist noch nicht in Betracht gezogen. Grosse, oder zahlreiche dicht zusammengebaute kleinere Fabriken beeinträchtigen, auch wenn sie obigen Anforderungen genügen, die Umgebung weit mehr als zerstreuter gelegene, welche dem Gesetze nicht gehorchen.] Zur vollständigen Absorption des Salzsäuregases ist erforderlich 1) eine möglichst starke Abkühlung der Dämpfe, womöglich Verdichtung des dieselben begleitenden Wasserdampfes, bevor sie zur Absorption gelangen; 2) eine möglichst grosse Berührungsfläche zwischen Gas und Wasser. Zur Abkühlung benutzt man in der Regel die Luft, da diese bei hinreichend grosser Oberfläche genügt und billiger ist als die übrigens auch (z. B. in England) angewandte Wasserkühlung. Man lässt die Gase aus den Sulfatöfen in geneigte oder U-förmige Röhren aus Steingut, neuerdings in England in solche aus Glas, da diese besser kühlen und weniger leicht springen, treten. Die Kühlröhren führen die Gase in Tröge aus Sandstein (selten noch in grosse Woulf'sche Flaschen), in denen concentrirte, aber durch einen Theil der bei der Zersetzung angewendeten Schwefelsäure verunreinigte Salzsäure gewonnen wird. Der Sandstein wird, um ihn dicht zu machen, mit Steinkohlentheer getränkt. Die systematische Verdichtung und Absorption des in diesem Apparate nicht verdichteten Gases geschah früher ausschliesslich, jetzt fast gar nicht mehr in grossen Woulf'schen Flaschen (Bombonnes); man verwendet gegenwärtig mit Koks oder Ziegel (nicht zu locker und nicht zu dicht) gefüllte Regenthürme. Häufig sind dieselben in zwei Hälften getheilt, in welchen das Gas nach einander emporsteigt, während ihm durch ein Segner'sches Rad oder durch einen Schaukelapparat Wasser in sehr ausgebreiteter und dünner Schicht entgegenfliesst. Die zweite Hälfte des Thurmes liefert eine Säure von nur 1° B. Alle hier nicht verschluckten Dämpfe und Gase gehen in die Esse. Die aus der ersten Hälfte gewonnene Säure gelangt zur Anreicherung in die oben erwähnten Steintröge. Bei einer Wochenproduction von 8000 Kg. wasserfreien Glaubersalzes giebt man dem ersten oder einfachen Thurme eine Höhe von 15 M., eine lichte Weite von 2,3 M. im Quadrat. Die Weite des zweiten ist etwas geringer. Sehr zweckmässig werden (z. B. von der Rhenania in Stolberg) die ersten Absorptionsgefässe, in denen concentrirte Säure gewonnen wird, mit dem Koksthurme in der Weise verknüpft und die Säuregewinnung dadurch zu einer ununterbrochenen gemacht, dass die dünne, in letzterem niedersickernde Säure unmittelbar in die Bombonnes, welche in grosser Zahl miteinander in Verbindung stehen, tritt und so mit an Salzsäure immer reicheren Gasen, welche aus den Sulfatöfen, nachdem sie gekühlt worden, zunächst in die Bombonnes gelangen, in Berührung kommt. — In neuester Zeit versucht man erfolgreich die Absorption dadurch zu erleichtern, dass man das Wasser in einem feinen, dunstförmigen Strahl dem Salzsäuregas entgegenführt.

b) *Neueres Verfahren (Hargreaves und Robinson).* [In England arbeiten bereits 8 Fabriken nach demselben]. **Uebersicht.** Das Kochsalz wird statt mit Schwefelsäure mit einem Gemenge von Schwefligsäureanhydrid, Luft und Wasserdampf bei Rothgluth behandelt: $2NaCl + SO_2 + H_2O + O = SO_2(ONa)_2 + 2HCl$.

Das Verfahren beansprucht weniger geschickte Arbeiter als der gewöhnliche Sulfatbetrieb und belästigt die Nachbarschaft nicht so sehr durch Gase und Dämpfe. [Die zu entrichtende Patentgebühr entspricht den Kosten für soviel Salpeter, als erforderlich wäre das Schwefligsäureanhydrid erst in Schwefelsäure überzuführen.] **Ausführung.** Das Kochsalz wird mit Wasser zu Stückchen von 38 Mm. geformt und getrocknet. Durch Zusatz von etwas Glaubersalz zu dem Wasser werden die Stücke härter und dadurch geeigneter, durch Zusatz von etwa 1 Proc. Kupfer-, Zink-, Mangan- oder Chromsalzen wird die nachherige Zersetzung erleichtert. — Man schüttet die Kochsalzstückchen in cylindrischen Kammern aus feuerfesten Steinen auf ein eisernes Gitter, welches sich nahe dem Boden befindet, auf und behandelt sie mit einem Gemisch von 2 Raumtheilen Wasserdampf, 2 Raumtheilen Schwefligsäureanhydrid und so viel Luft, dass der darin enthaltene Sauerstoff einem Raumtheile entspricht. Das Gasgemenge tritt unten unter dem Gitter ein, die Temperatur steigert sich durch die Reactionswärme so, dass das Salzsäuregas wärmer als beim gewöhnlichen, mit Heizung betriebenen Verfahren entweicht; es wird durch Aspiratoren in Koksthürme gesogen und dort vom Wasser verschluckt. Man arbeitet systematisch und continuirlich, in der Regel mit 8 Cylindern. — Statt der Kammern soll auch ein aus feuerfesten Steinen erbauter Thurm verwandt werden, der gleichfalls dicht am Boden ein Gitter besitzt, durch welches die Gase eintreten und emporsteigen. Oben wird Kochsalz periodisch eingefüllt und unten in gleichem Maasse Sulfat herausgezogen.

Darstellung von chemisch reiner Salzsäure. Chemisch reine, namentlich von Arsen, Eisen und Schwefelsäure freie Salzsäure, wie sie z. B. zur Wiederbelebung der in der Zuckerfabrikation verwandten Knochenkohle erforderlich ist, wird bei Anwendung von reiner Schwefelsäure, welche aus arsenfreiem Schwefel oder Kiesen dargestellt war, im oben beschriebenen Verfahren gewonnen. Eine annähernd arsenfreie Säure stellt man aus arsenhaltiger im Grossen dadurch dar, dass man durch Einfügen von starker Schwefelsäure in rohe Salzsäure aus dieser reines Salzsäuregas entbindet und dieses in destillirtes Wasser führt.

Mylius*) beschreibt das von P. W. Hofmann eingeführte Ver-

*) Hofmann's Ber. über die Entwickelung der chem. Industrie.

fahren folgendermassen: Ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem Thonstopsel wird zum dritten Theile mit Salzsaure gefüllt und durch einen verschliessbaren Trichter Schwefelsaure von 1,848 Vol.-Gew. eingeführt. Das sich sofort sehr regelmässig entbindende Chlorwasserstoffgas wird in einer Woulf'schen Flasche gewaschen und in einer Vorlage durch destillirtes Wasser absorbirt. Die Entwickelung der Salzsaure hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das Vol.-Gew. 1,566 besitzt, in welchem Falle sie nur noch 0,32 Proc. Salzsäure enthalt. Die auf diese Art verdünnte Schwefelsaure wird entweder zur Fabrikation von Natriumsulfat direct verwendet, oder wieder concentrirt, in welchem Falle die Kosten für die Concentration noch 0,80 M. für 100 Kg. betragen. Da 100 Kg. Schwefelsaure 40 Kg. Salzsaure von 1,181 Vol.-Gew. liefern, so kommen nach diesem Verfahren 100 Kg. reine Salzsäure 2 M. theurer zu stehen, als die rohe Säure.

Absolut reine Salzsäure wird im Grossbetriebe nicht dargestellt.

Chemische Aufsicht. Product s. Allgem. Th. d. Abschn. **Betrieb.** Auf die Menge der aus dem Fabrikschornstein entweichenden Salzsäure wird (in England) durch Beobachtung der Druckdifferenz der Gase vor und nach der Absorption geprüft. Unmittelbar vor den Absorptionsapparaten und unmittelbar vor dem Schornstein sind zur Beobachtung derselben U-förmige mit Aether gefüllte Röhrchen angebracht, welche mit den betreffenden Canälen in Verbindung stehen.

2) Fabrikation von Chlorkalk.

Erzeugnisse und Verwendung. Chlorkalk, Bleichkalk. $CaOCl_2$ wahrscheinlich $Ca.OCl.Cl$ s. Allgem. Th. d. Abschn.

Rohstoffe. 1) Salzsäure, 2) Aetzkalk und meist 3) Braunstein (Pyrolusit, Mangansuperoxyd, MnO_2).

Braunstein wird ausserdem in gleicher Weise in der Brom- und Jodgewinnung, ferner zum Entfärben des Glases, bei der Herstellung von Glasuren, in der Seifenfabrikation und der Zeugfarberei, zur Darstellung von Kaliummanganat und Ferromangan (für die Stahlfabrikation) u. A. benutzt. In Deutschland werden etwa 32800 T. Braunstein verbraucht.

Fabrikation. I. Durch Oxydation von Salzsäure wird Chlor dargestellt. II. Dieses Chlor bringt man mit Aetzkalk in Berührung.

I. Darstellung von Chlor. Die Oxydation der Salzsäure geschieht a) (in grösstem Umfange) durch Mangansuperoxyd beziehungsw. die aus den Rückständen einer solchen Chlorgewinnung wiederbelebten, wirkungsfähigen Mangan-

oxyde. b) (nur in sehr kleinem Umfange) auf andere Weise, namentlich durch atmosphärischen Sauerstoff.

a) *Darstellung von Chlor mit Anwendung von Braunstein*, $MnO_2 + 4HCl = 2Cl + MnCl_2 + 2H_2O$ *oder regenerirtem Rückstand* $Mn_2O_3 + 6HCl = 2Cl + 2MnCl_2 + 3H_2O$. Mit 1 T. Braunstein (66procentig) und 2 T. Salzsäure werden in ungefähr 30 Stunden 475 Kg. Kalk in 700 Kg. Chlorkalk (29procentig) verwandelt. Der Fabrikationsverlust beträgt 23—27 Proc.

Man nimmt die Chlorentwickelung in grossen ausgehauenen Sandsteinblocken, die, um grossere Wiederstandsfahigkeit zu erlangen, in Theer gekocht sind, vor. Der Braunstein liegt auf einem Roste aus Sandstein oder ist in Sieben aufgehängt. Die Erwärmung geschieht durch direct eingeleiteten Dampf. Man arbeitet anfangs bei gewohnlicher Temperatur und steigert dieselbe allmalig bis auf 90° C.

Die manganchlorürhaltigen Rückstände werden in geringem Umfange zur Darstellung eines für die Eisenfabrikation (s. d.) wichtigen Zuschlags (Manganoxydoxydul, durch Kalk gefällt), in grösserem zur Erzeugung von wieder wirksamen Mangansauerstoffverbindungen verwandt. Vielfach (in den meisten kleinen Fabriken) giebt man sie verloren.

Wiederbelebung (Regeneration) der Rückstände. Dieselbe ist hervorgerufen durch die geringe Ergiebigkeit der Braunsteingruben und dem entsprechend die Höhe der Braunsteinpreise. — Von den zahlreichen vorgeschlagenen Methoden hat eine allgemeine Einführung nur die von Weldon gefunden. In England werden 90 Proc. alles fabricirten Chlors mit Hülfe dieses Verfahrens dargestellt. [1875 waren 48 Apparate im Betrieb]. Ihm folgt an practischer Bedeutung das von P. W. Hofmann. Nur in einer einzigen grossen Fabrik (Tennant in Glasgow) besteht noch das Dunlop'sche Verfahren und zwar wahrscheinlich nur deshalb, weil der durch die Einführung einer neuen Methode erzielte Gewinn durch den Verlust der kostspieligen, jetzt im Gebrauch befindlichen Regenerationsapparate aufgewogen werden würde.

Beim Verfahren von Weldon wird die Manganchlorürlauge zunächst mit Kalk versetzt, wodurch Manganoxydulhydroxyd gefällt wird. Presst man durch den so erhaltenen Brei Luft, so wird das Oxydulhydroxyd zu

Manganoxyd oxydirt. Verwendet man einen Ueberschuss von Kalk, so entsteht eine Verbindung $MnCaO_3$, welche für die Chlorentwickelung gerade ebenso wirksam ist als Superoxyd, $MnCaO_3 + 6HCl = 2Cl + MnCl_2 + CaCl_2 + 3H_2O$. Durch die Gegenwart des Calciums ist allerdings ein grösserer Salzsäureverbrauch bedingt: derselbe wird aber gegenüber der Verwendung von Manganoxyd durch die grössere Ausbeute an Chlor und den leichteren Gang der Oxydation aufgewogen. [Die Anwesenheit von Mangansalzen verlangsamt erfahrungsmässig den letzteren]. Neuerdings soll es Weldon gelungen sein, bei geringerem Kalkzusatz durch Vermehrung der Luftzufuhr die Oxydation eben so weit zu treiben. — [Dass die Verbindung $MnCaO_3$ wirklich eine solche sei, schliesst Weldon aus der vollkommen neutralen Reaction derselben und daraus, dass man ihr durch Zucker keinen Kalk entziehen kann. Er schreibt ihr die Zusammensetzung $CaO.MnO_2$ zu. Der Schlamm, in dem sie enthalten ist, enthält auf 0,8 Mangansuperoxyd, 0,2 Manganoxydul und 0,28 Calciumoxyd.]

Den Verlust an Salzsäure, welcher durch die Gegenwart des Kalks in der Verbindung $MnCaO_3$ bedingt ist, hat der Erfinder dadurch zu beseitigen gesucht, dass er vorschlug, an Stelle des Kalks Magnesia zu verwenden. Das Magnesiumchlorid gestattet bekanntlich eine Zerlegung durch Wasser in Magnesia und Salzsäure: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$. Auf diese Weise wäre es möglich, 62 Proc. von dem in den Process als Salzsäure eintretenden Chlor zu gewinnen; Magnesia und Manganoxyd bilden dann nur die Uebertrager von atmosphärischem Sauerstoff an Salzsäure, um diese zu oxydiren. Das Magnesiaverfahren besitzt aber augenblicklich noch nicht die für die allgemeine Einführung in die Praxis erforderliche Ausbildung (s. u.).

Vorzüge des Weldonprocesses sind 1) Ersparniss von Braunstein (es gehen nur 5—10 Proc. verloren). 2) Ersparniss an Salzsäure. Man erhält in England mit derselben Menge Säure 4 Tonnen Chlorkalk, mit der man ohne Regeneration 3 gewann. 3) Die erforderliche Arbeitskraft ist eine geringere. 4) Die Arbeiter haben weniger zu leiden, da nur Flüssigkeiten (s. u.) zu handhaben sind, welche ohne Oeffnung der betreffenden Gefässe fortgeschafft werden können. 5) An Stelle der sauren Manganlaugen hat man als Abfall neutrale Calciumchloridlösung. 6) Das Weldonverfahren arbeitet schneller, daher mit einer geringeren Anzahl von Entwickelungsapparaten als der Process ohne Regeneration. —

[redacted]

:ständen) nach P. W. Hofmann.

von der Chlorbereitung
anchlorid, Eisenchlorid)

geklärt

fest:
Schwefel

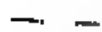
getrocknet

entweder
in Formen
gegossen

oder
verbrannt zu







In einer Stunde werden fast 115 Kg. Sauerstoff absorbirt. Die Ausbeute an Chlor beträgt ohne Regenerirung 20—25 Proc., bei der Regenerirung mit Kalk 33 Proc., bei der mit Magnesia 62 Proc. Aber das letzte Verfahren beansprucht mehr Kohle. Die Anwendbarkeit des einen oder anderen wird sich unter sonst gleichen Verhältnissen daher nach dem Preise jener richten.

Das Verfahren mit Kalk besteht darin, die aus dem Entwickler abgezogene Manganchlorürlauge zunächst mit so viel fein vertheiltem Kalk zu durchrühren, dass sie neutral und dass das Eisen aus ihr als Hydroxyd gefällt ist. Nach dem Absetzenlassen tritt sie dann in einen grossen eisernen Cylinder (6,61 M. hoch, 3,66 M. Durchmesser), dem „Oxydirer", wo sie durch eingeleiteten Dampf auf 55—75° C. erwärmt und durch ein kräftiges Gebläse mit Luft durchpeitscht wird. Gleichzeitig setzt man so lange Kalkmilch zu, bis alles Mangan gefällt ist, dann wird unter fortgesetztem Lufteinblasen noch ein Ueberschuss von Kalk (auf 1 Mol. Mangan etwa 1,5—1,6 Mol. Kalk) zugegeben. Den anfangs weissen, bald aber schwarzwerdenden Schlamm lässt man absitzen und führt ihn dann wieder in den Chlorentwickler zurück. In etwa 5 Stunden werden so 1250 Kg. wirksamen Manganoxyds mit 4956 Cbm. Luft erzeugt. Nur 14,8 Proc. vom Sauerstoff der Luft gelangen zur Absorption. Der Process wird unausgesetzt in seinem ganzen Verlaufe durch die Analyse*) beaufsichtigt. — Das Verfahren mit Magnesia veranschaulicht die umstehende Tabelle. Aus der dabei angewandten Salzsäure werden somit zunächst 25 Proc. concentrirtes, für die Chlorkalkfabrikation unmittelbar verwendbares Chlor gewonnen, während 75 Proc. derselben in die Verbindung $MgCl_2 + MnCl_2$ übergehen. Die Hälfte dieser 75 Proc. gewinnt man als verdünntes Chlor beim Rösten des Abdampfrückstandes, nachdem die andere Hälfte schon beim Abdampfen der Lauge als Salzsäure in einem Koksthurm gesammelt worden ist. Indem diese letztere benutzt wird, um aus dem mit dem verdünnten Chlor erhaltenen Chlorkalk das Chlor wieder zu entbinden, gewinnt man schliesslich 62 Proc. Chlor im concentrirten Zustande

Das Verfahren von P. W. Hofmann verknüpft die Wiederbelebung von Braunstein mit der Wiedergewinnung von Schwefel aus den Sodarückständen (ausführlich bei diesen beschrieben.) Die durch atmosphärischen Sauerstoff theilweise oxydirten Sodarückstände bestehen wesentlich aus Calciumsulfid, -polysulfiden und -hyposulfit. Bei der Behandlung einer Lösung derselben mit der noch Salzsäure enthaltenden Manganchlorürlauge wird durch erstere zunächst aus dem

*) S. Lunge's Abhandlung im Pol. Journ. CCXV, p. 140 ff.

Weldon's Regenerationsverfahren mit Magnesia:

[1] $MnMgO_3 + 6HCl = 2Cl + MnCl_2 + MgCl_2 + 3H_2O$

- $MnMgO_3$: Das Product des Regenerationsverfahrens von [4]
- $6HCl$: nen in den Process eingeführt
- $2Cl$: geht in die Darstellung von Chlorkalk [2]
- $MnCl_2 + MgCl_2 + 3H_2O$: Anfangs in einer offenen Pfanne, dann in einer Art Muffel unter fortwährendem Durchpeitschen mit Luft eingedampft.

Die eingetrocknete Masse ($MnCl_2 + MgCl_2$) wird unter fortgesetzter Luftzufuhr auf der Sohle eines Flammofens geröstet

[4] $(MnCl_2 + MgCl_2) + 3O = MnMgO_3 + 4Cl$

- $MnMgO_3$: tritt bei [1] von neuem mit Salzsäure in Umsetzung
- $4Cl$: wird weil es zur vollständigen Absorption durch Aetzkalkstücke zu sehr mit Luft und Stickstoff verdünnt ist zur Absorption in Kalkmilch geführt → $CaOCl_2$

Dabei wird ein Theil des Magnesiumchlorids zersetzt.

[3] $MgCl_2 + H_2O = MgO$ (bleibt in der Masse) $+ 2HCl$

$2HCl$: wird bis auf 5 Proc. in einem Regenthurm absorbirt und reicht aus zur Entbindung von hochprocentigem Chlor aus Chlorkalkmilch bei [5]

[5] $CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$

- $2HCl$: von [3]
- Cl_2: geht in die Darstellung von Chlorkalk wie bei [2]

Sulfid Schwefelwasserstoff entwickelt, aus den Polysulfiden Schwefel, aus dem Hyposulfit Schwefel und Schwefligsäureanhydrid. Darauf fällt erst das vorhandene Eisen, dann das Mangan (beide als Sulfide) nieder. Die Oxydation der Sodarückstände (s. d.) lässt sich nun so regeln, dass Schwefelwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid fast genau in dem Verhältniss entstehen, in dem sie sich unter Schwefelabscheidung geradeauf zersetzen: $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$.

Man versetzt die Manganchlorürlauge zunächst nur mit soviel Schwefellauge, dass nur Schwefel, noch kein Eisensulfid oder Mangansulfid abgeschieden wird, trennt darauf den Schwefel von der Lauge und fällt nun erst das Eisen, dann, nach Beseitigung dieses, das Mangan neben überschüssigem Schwefel, so dass dieser letztere Niederschlag etwa 57,5 Proc. Schwefel enthält. Durch Röstung des Mangansulfids wird Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäurefabrikation erhalten. Dabei bildet sich: 1) Manganoxydoxydul, welches, weil es eisenfrei ist, von Glashütten sehr begehrt wird; 2) Mangansulfat (40—45 Proc.), welches man auslaugt, mit Natriumsalpeter eintrocknet und im Schwefelröstofen glüht. Dabei entstehen Mangansuperoxyd (55procentig), Natriumsulfat und oxydirende Stickstoffsauerstoffverbindungen, welche letztere zur Oxydation von Schwefligsäureanhydrid in die Bleikammern gelangen. Durch Auslaugen des Glührückstandes kann man Natriumsulfat gewinnen. Es bleibt von neuem verwendbares Superoxyd zurück. Dasselbe verbraucht 2—3 Proc. Salzsäure mehr als Braunstein, löst sich aber leichter als dieser. — Mitunter werden auch die gerösteten Manganrückstände direct mit Natriumsalpeter geglüht.

Das Verfahren von Dunlop beruht darauf, dass Mangancarbonat bei 300—400° C. durch Wasserdampf von 2—4 Atmosphären zerlegt wird in Mangansuperoxyd und Kohlenoxyd: $CO.O_2Mn = MnO_2 + CO$. Man gewinnt ein 60—70 Proc. Superoxyd enthaltendes Product.

Die Manganchlorürrückstände werden zunächst zur Neutralisation der Säure und zur Fällung des Eisens mit Calciumcarbonat oder Kalkmilch versetzt, darauf durchpeitscht man die neutrale Lösung unter Dampfhochdruck mittelst maschinellen Rührwerks mit feingepulverter Kreide, wodurch Mangancarbonat gefällt wird; $MnCl_2 + CO.O_2Ca = CO.O_2Mn + CaCl_2$. Das Mangancarbonat wird ausgewaschen und in der Weise erhitzt und zersetzt, dass man es auf kleinen, auf Schienen laufenden offenen Wagen durch einen vier Etagen besitzenden Ofen hindurchzieht, in welchem dasselbe der Gluth immer näher rückt.

b) *Darstellung von Chlor ohne Anwendung von Braunstein.* Von den zahlreichen in Vorschlag gebrachten Methoden (s. u.) hat nur die von Deacon aber bislang auch nur ver-

suchsweise Eingang gefunden. (Nach Lunge ist der Deaconprocess in der Mehrzahl der englischen Fabriken wieder eingestellt, nach des Verf. Erkundigungen auch in allen deutschen, s. u.) Das Verfahren beruht darauf, dass sich ein Gemenge von Salzsäure und im Ueberschuss vorhandener atmosphärischer Luft über poröse, mit Kupfersulfat getränkte Stoffe geleitet, bei einer Temperatur von 370° C. bis 400° C. in Chlor und Wasser zersetzt: $2HCl + O = 2Cl + H_2O$. [Die Zerlegung beginnt schon bei 260° C., erst bei 425° C. bildet und verflüchtigt sich Kupferchlorür.] Salze wie Kalium- oder Natriumsulfat steigern, ohne für sich allein wirksam zu sein, die Wirkungskraft des Kupfersulfates. Auch andere Salze (Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Chromverbindung) bewirken selbst spurenweis die Zerlegung bei jener niedrigen Temperatur, aber keine so ausgiebig wie Kupfersulfat. Je langsamer das Gasgemenge geleitet wird, je relativ weniger Säure es enthält, um so grösser ist die Ausbeute: Nach Deacon's Angabe werden aus der Salzsäure von 1500 Kg. Kochsalz mit 1000 Kg. Kohlenklein, 1000 Kg. 35procentiger Chlorkalk gewonnen.

Das Verfahren erheischt einen gleichmässigen Gasstrom. Das Chlorwasserstoffgas wird daher entweder (für kleineren Betrieb) aus wässriger Salzsäure durch Erhitzung entwickelt, oder (für grösseren Betrieb), wo man mit mehreren Sulfatöfen arbeitet und daher durch geeignete Verknüpfung dieser eine gleichmässige Salzsäureentwickelung erzielen kann, unmittelbar den letzteren entnommen, dann mit einem Ueberschuss von Luft gemischt und mittelst eines Exhaustors durch sämmtliche Apparate hindurchgesogen. Man erwärmt das Gasgemenge zuerst in weiten, U-förmig gebogenen, gusseisernen Röhren (ähnlich denen zur Erhitzung der Gebläseluft bei den metallurgischen Processen) auf die erforderliche Temperatur und führt es dann in eine cubische, mit Mauersteinen gitterförmig ausgesetzte Kammer (Regulator), deren Wandung mit Feuercanalen durchzogen ist. Die Gase sollen hier genau auf die erforderliche Temperatur gebracht werden. [Neuerdings hat sich der Regulator als entbehrlich erwiesen.] Darauf gelangt das Gasgemenge in ein System von neun nebeneinander befindlichen Kammern, neuerdings in nur eine grosse, die zunächst mit einem Luftmantel, dann weiter von einem mit Feuercanälen durchzogenen Mantel von Mauerwerk umgeben sind. Diese Einrichtung bezweckt, die durch Strahlung verlorengehende Wärme den Kammern zurückzuerstatten. Auch die Zersetzung der Salzsäure liefert Wärme. Die Kammern besitzen nahe dem Boden einen Rost, auf dem Ziegelstücke oder (meist) Thonkügelchen ruhen. Diese besitzen in der Regel 1,5 Ctm. Durchmesser, sind mit einem Salzgemenge, welches auf 2 Mol. Kupfersulfat 3 Mol. Natriumsulfat enthält, getränkt und erfüllen den ganzen Raum.

Früher hat man in den ersten Kammern Drains angebracht, um das von der Säure mitgeführte Eisenchlorid, bezghsw. schon durch das Wasser gebildetes Eisenoxyd aufzunehmen und durch den Rost hindurch in den darunter befindlichen Raum zu führen, damit dasselbe später keine Verstopfung bewirke. In letzter Zeit sind die Rohren ohne Betriebsstörung fortgelassen. Die Kugelform der Thonstücke ist der relativ kleinen Oberfläche wegen nicht sehr geeignet, wird aber doch angewandt, weil die Anfertigung anderer Formen Schwierigkeiten macht. Die Zersetzung ist niemals vollständig. Es verlässt den Zersetzungsraum daher ein Gemenge von Chlor, Wasser, Salzsäure, Stickstoff und Sauerstoff, in denen das Chlor so verdünnt, namentlich so mit Wasser gesättigt ist, dass es von dem Kalk nur unvollständig und unter gleichzeitiger Bildung von viel Calciumchlorid absorbirt werden würde. Es passirt daher, nachdem es abgekühlt worden ist, vor dem Eintritt in den Kalkbehälter Condensations- und Absorptionseinrichtungen für Salzsäure und Wasser, ähnlich denen bei der Fabrikation der Salzsäure; nämlich zunächst einen Regenthurm zur Fortnahme der Salzsäure, darauf noch einen Koksthurm, in dem ihm Schwefelsäure (zur Entwässerung) entgegengeführt wird. Trotz der Beseitigung von Salzsäure und Wasser ist das Volum der Gase ein so grosses und damit die Verdünnung des Chlors eine so starke, dass der Raum zur Absorption durch Kalk besonders gross sein und die Sättigung methodisch ausgeführt werden muss.

Unausgesetzt werden die Stärke des Zuges durch ein U-förmiges mit Aether gefülltes Rohr (Anemometer), die Temperatur im Regulator und im Zersetzungsapparat durch Metallpyrometer und die Zusammensetzung der Gase (Chlorwasserstoff und Luft) vor dem Eintritt in die Apparate dadurch beaufsichtigt, dass man regelmässig durch eine kleine Luftpumpe ein bestimmtes Volum in titrirte Natronlauge presst.

Der seitherige Misserfolg des Deaconprocesses besteht darin, dass die Zerlegung des Chlorwasserstoffs in dem Zersetzungsapparate nach einiger Zeit rasch aufhört. Sie sank z. B. in der Rhenania (Stolberg bei Aachen) innerhalb dreier Tage von 60 auf 2 Proc. Hasenclever führt diese Erscheinung auf die Thatsache zurück, dass die verwandte Salzsäure bei träger Zersetzung stets Schwefelsäure enthielt, bei lebhafter war sie davon ganz frei. Diejenigen Fabriken, welche die Salzsäure nur den Pfannen (nicht auch dem Heerde) des Sulfatofens entnahmen, verfügten über einen schwefelsäurefreieren Rohstoff (derselbe enthielt nur 1,5 Proc. davon) als diejenigen, welche die Säure aus beiden Quellen dem Zersetzungsapparate zuführten (dieselbe enthielt dann 7,5 Proc. Schwefelsäure). Die ersteren arbeiteten daher länger ohne Unterbrechung als die letzteren. — Nachgewiesenermassen absorbiren die Thonkugeln nämlich in dem Zersetzungsgefässe die in

dasselbe gelangende Schwefelsäure und werden dadurch unwirksam. Die störende Wirkung der letzteren kann nach H. entweder auf der Bildung von Sulfaten, welche die Kupfervitriolschicht mechanisch überlagern, oder darauf beruhen, dass die Schwefelsäure durch die hohe Temperatur im Zersetzungsraume gespalten wird: $SO_2(OH)_2 = SO_2 + H_2O + O$ und dass das dabei gebildete Schwefligsäureanhydrid eine Rückbildung von Chlorwasserstoff aus dem bereits erzeugten Chlor veranlasst: $SO_2 + 2Cl + 2H_2O = 2HCl + SO_2(OH)_2$. — Die Fortnahme der die Salzsäure begleitenden Schwefelsäure vor dem Eintritt der Dämpfe in die Zersetzungsgefässe müsste danach einen normalen Betrieb ermöglichen.

Alle anderen Methoden zur Gewinnung von Chlor ohne Braunstein sind Vorschläge geblieben. Dunlop erzeugt durch Reaction zwischen Kochsalz, Salpetersäure und Schwefelsäure ein Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure: $4NaCl + 2NO_2.ONa + 3SO_2(OH)_2 = 3SO_2(ONa)_2 + 4HCl + 2NO_2.OH$. Die beiden letzteren zersetzen sich im statu nascendi gleich in Chlor und salpetrige Säure: $4HCl + 2NO_2.OH = 4Cl + 2NO.OH + 2H_2O$. Man trennt die beiden Gase durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, welche die salpetrige Säure absorbirt und dann als nitrose Säure in der Schwefelsäurefabrikation verwandt wird. — Nach Schlösing wird ein Gemisch von Braunstein, Salzsäure und Salpetersäure in solcher Concentration und nur bei solcher Temperatur in Reaction gesetzt, dass sich Chlor entwickelt, während beim darauf folgenden Rösten Superoxyd und Untersalpetersäure, welche letztere man wie bei der Schwefelsäurefabrikation regenerirt, entstehen: 1) $2HCl + 2NO_2.OH + MnO_2 = 2Cl + (NO_2.O)_2Mn + 2H_2O$; 2) $(NO_2.O)_2Mn = MnO_2 + 2NO_2$; 3) $2NO_2 + H_2O + O = 2NO_2.OH$. — Nach Shanks wird Calciumchromat durch Salzsäure zerlegt in Chlor und Chromchlorid: $2CrO_2.O_2Ca + 16HCl = Cr_2Cl_6 + 2CaCl_2 + 8H_2O + 6Cl$. Aus dem Chromchlorid wird durch Fällung mit Kalk erst Chromoxyd niedergeschlagen und dieses durch Calciniren mit Kalk wieder in Calciumchromat übergeführt (umständlich und geringe Ausbeute liefernd). — Nach Laurens (früher von Vogel in ähnlicher Weise vorgeschlagen) wird Kupferchlorid ($CuCl_2$), gemengt mit Sand, auf 300° C. erhitzt, dabei zerlegt sich dasselbe in Chlor und Kupferchlorür: $2CuCl_2 = Cl_2 + Cu_2Cl_2$, welch letzteres längere Zeit mit Salzsäure an der Luft in Berührung zuerst in Kupferoxychlorid, nachher wieder in Kupferchlorid verwandelt werden soll.

II. **Sättigung des Kalks mit Chlor:** $Ca(OH)_2 + 2Cl = Ca.OCl.Cl + H_2O$.

Dieselbe geschieht in Kammern, welche meistens aus Stein, der inwendig zur Dichtung mit einem Theeranstrich versehen ist, bestehen, oder sie sind auch wohl aus in Theer gekochten Sandsteinplatten erbaut. In der Regel wird der gelöschte Kalk einfach auf dem Boden in einer 15 Ctm. dicken Schicht ausgebreitet. Je niedriger

die Temperatur ist, um so vollständiger ist die Absorption. Erstere darf 25° C. nicht übersteigen. [Bei höherer Temperatur bildet sich leicht Calciumchlorat. Durch warmes Wasser geleitetes Chlor wird von Chlorkalk noch absorbirt.] — Beim Deaconprocess muss wegen der starken Verdünnung des Chlors die Sättigung in weit grösseren Räumen und planmässig vorgenommen werden. Der Kalk ist in diesem Falle in verschiedenen Kammern in dünner Schicht, welche das Gas zu durchdringen hat, auf Hürden ausgebreitet. Das Chlor wird zuerst mit bereits fast fertigem Chlorkalk, zuletzt mit frisch beschicktem Aetzkalk in Berührung gebracht. [Der Vorschlag, den Aetzkalk bei diesem Verfahren in einem dem Hasenclever'schen Röstofen nachgebildeten Apparat hinabrutschen zu lassen und ihm zur systematischen Anreicherung Chlor entgegen zu führen, wird, weil der Chlorkalk leicht zusammenbackt, schwerlich Eingang finden].

Chemische Aufsicht. Rohstoff. Braunsteinprobe. Die mehrere Stunden bei 100° getrocknete Probe wird auf den Gehalt an Superoxyd (MnO_2) a) gewichts- oder b) maassanalytisch geprüft.

a) *Gewichtsanalytisch* (Fresenius und Will). Jedes Mol. Superoxyd oxydirt, wenn man es durch Schwefelsäure zersetzt, ein Mol. Oxalsäure zu zwei Mol. Kohlensäureanhydrid: $MnO_2 + SO_2(OH)_2 + C_2O_2(OH)_2 = SO_2.O_2Mn + 2CO_2 + 2H_2O$.

Die zu untersuchende Probe wird in einem Kochfläschchen (A) mit der dreifachen Menge Kaliumoxalat vermischt und das Gemisch mit Wasser (etwa bis zu einem Drittel vom Inhalt des Kochfläschchens) versetzt. Das Gefäss (A) ist mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen. Durch die eine Oeffnung wird ein in die Flüssigkeit tauchendes, gerades, durch die andere ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr gesteckt. Dieses mündet mit dem einen Schenkel dicht unter dem Kork, mit dem anderen reicht es fast bis auf den Boden eines dem eben beschriebenen ganz gleichen Kochfläschchens (B), in dem sich bis zur halben Höhe des Gefässes Schwefelsäure befindet. Auch der Kork von B besitzt eine zweite Durchbohrung, in welche ein gerades, dicht unter dem Kork mündendes Röhrchen gesteckt ist. Man verschliesst nun das gerade Rohr in A durch einen Wachspfropfen und wägt den ganzen Apparat, saugt darauf an dem in B befindlichen geraden Rohr, um zunächst in B, dann aber in A die Luft zu verdünnen und dadurch bei Unterbrechung des Saugens den Uebertritt von Schwefelsäure aus B nach A zu erreichen. Die Schwefelsäure veranlasst in A sogleich Entwickelung von Kohlensäureanhydrid (s. o.), welches beim Entweichen die Schwefelsäure in B durchziehen muss und dadurch getrocknet wird. Man wiederholt diese Operation, so lange noch Braunstein in A vorhanden ist, nimmt darauf den Wachspfropfen von A fort und saugt wieder wie vorhin, jetzt, um das Kohlensäureanhydrid im Apparat durch Luft zu verdrängen. Der Apparat wird alsdann wieder gewogen. Der Verlust (an Kohlensäureanhydrid) gestattet auf die Menge zersetzter Oxalsäure und damit auf den Gehalt des Braunsteins

an Superoxyd zu schliessen. Sollte der Braunstein Carbonate enthalten, so müssen diese vorher durch verdunnte Salpetersäure zersetzt werden.

b) *Maassanalytisch.* 1) Der Braunstein wird (Mohr) wie beim gewichtsanalytischen Verfahren durch Schwefelsäure und Oxalsäure zersetzt. Man verwendet eine bestimmte Menge Oxalsäure im Ueberschuss und bestimmt den letzteren durch Titrirung mit Kaliumpermanganatlösung. 2) Man ermittelt den Gehalt an Superoxyd (Bunsen) aus der Menge von Chlor, die der Braunstein aus zugesetzter Salzsäure entwickelt. Das Chlor bestimmt man entweder durch Titrirung des aus einer Kaliumjodidlösung abgeschiedenen Jods mittelst Natriumhyposulfit, oder aus der Menge Arsensäure, welche in einer Arsenigsäurelösung durch Chlor gebildet wurde.

Product s. Allg. Th. d. Abschn.

2) Fabrikation von chlorsaurem Kalium.

Erzeugnisse und Verwendung. Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat, $ClO_2.OK$, s. Allgem. Th. d. Abschn.

Rohstoff. 1) Chlor, bezhgsw. Salzsäure und Oxydationsmittel, 2) Kaliumchlorid, 3) Kalk.

Fabrikation. Uebersicht. Kaliumchlorat entsteht (neben Chlorid), wenn man concentrirte Lösungen von Kaliumhydroxyd oder -carbonat heiss mit Chlor sättigt: $6KOH + 6Cl = 5KCl + ClO_2.OK + 3H_2O$. Um den Verlust an Kaliumchlorid zu vermeiden und an Stelle des Kaliumhydroxyds das billigere Chlorid verwenden zu können, stellt man (Liebig) zuerst Calciumchlorat durch Einleiten von Chlor in warme Kalkmilch dar und führt dieses durch Reaction mit Kaliumchlorid in das Kaliumsalz über: 1) $6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = (ClO_2)_2.O_2Ca + 5CaCl_2 + 6H_2O$. 2) $(ClO_2)_2.O_2Ca + 2KCl = 2ClO_2.OK + CaCl_2$. Zur Darstellung von 100 Kg. Kaliumchlorat sind erforderlich: 4431 Kg. Salzsäure (20° B.), 772 Kg. Braunstein (65procentig), 418 Kg. Kalk. 73 Kg. Kaliumchlorid (92procentig), [2262 Kg. Braunkohle].

Ausführung. Die Darstellung des Chlors gleicht ganz der beim Chlorkalk beschriebenen. Nur braucht das Gas (wichtig für den Deaconprocess) nicht getrocknet zu werden. Es tritt in auf 50—60° C. erwärmte Kalkmilch, in der sich die Temperatur durch die Reactionswärme erheblich

steigert. Wird kein Chlor mehr aufgenommen, so zieht man die rosenrothe Flüssigkeit ab, lässt sie sich klären und dampft sie auf 25—30° B. ab. Dabei wird aller etwa gebildete Chlorkalk in Chlorat übergeführt. Man setzt darauf eine in der Wärme gesättigte Kaliumchloridlösung hinzu; beim Erkalten scheidet sich das Kaliumchlorat ab. [Die rosenrothe Farbe der Calciumchloratlösung rührt nicht von Mangansalzen her, denn sie wird auch bei der Verwendung von Chlor beobachtet, welches nicht mit Braunstein dargestellt war.]

In England und auch in einigen deutschen Fabriken arbeitet man in der Weise planmassig, dass das Chlor nacheinander zwei eiserne, mit Blei ausgekleidete und mit Rühreinrichtung versehene Cylinder durchstreicht, von denen der erste mit bereits nahezu gesattigter, der zweite mit frischer Kalkmilch gefullt ist. Nach vollstandiger Sattigung des ersten wird derselbe entleert, neu beschickt und der Chlorstrom umgeschaltet. Man dampft die Flüssigkeit, nachdem sie geklart ist, mit Kaliumchlorid auf 1,28 Volumengewicht ab, trennt sie von den beim Erkalten sich abscheidenden Krystallen und engt auf 1,35 Volumengewicht ein, wodurch noch eine zweite Krystallisation gewonnen wird. Um die Krystalle von dem ihnen anhaftenden Calciumchlorid und Eisen zu befreien, wird die heiss gesattigte Losung des Rohsalzes mit Soda (auf 10 Hl. 2,5 Kg.) versetzt, von dem dabei ausgeschiedenen Calciumcarbonat und Eisenoxyd getrennt und krystallisiren gelassen. [Zur Verhütung von Explosionen beim nachherigen Mahlen der Krystalle hat Lunge vorgeschlagen, gleich beim Krystallisiren durch Rühren Krystallmehl zu erzeugen und dieses dann zu decken.] Das in den letzten Mutterlaugen noch enthaltene Kaliumchlorat (etwa 12 Proc.) wird wieder auf Chlor verarbeitet.

4) Fabrikation von anderen Chlorsauerstoffverbindungen.

Kaliumhypochlorit (Eau de Javelle) ClOKa und **Natriumhypochlorit** (Eau de Labarraque) ClONa werden als Bleichflüssigkeiten verwandt und entweder durch Einleiten von Chlor in eine Losung des Alkalihydroxyds oder Carbonates gewonnen, z. B. a) $2NaOH + Cl_2 = ClONa + NaCl + H_2O$. b) $2CO(ONa)_2 + Cl_2 + H_2O = ClONa + NaCl + 2CO.OH.ONa$; oder man versetzt Chlorkalklosung mit dem entsprechenden Carbonate (im Ueberschuss) $Ca.Cl.OCl + CO(ONa)_2 = ClONa + CO.O_2Ca + NaCl$. Das mit in Lösung gehende Natriumchlorid stört bei der Verwendung nicht. In gleicher Weise wird **Aluminiumhypochlorit** (Chloralaunerde oder Wilson's Bleichflüssigkeit) $Al_2(OCl_6)$ durch Umsetzung von Chlorkalklosung mit Aluminiumsulfat erhalten, in entsprechender **Magnesiumhypochlorit** (Chlormagnesia, Ramsay's oder Grouvelle's Bleichflüssigkeit) und **Zinkhypochlorit** (Varentrapp's Bleichsalz).

5) Verarbeitung von Sulfat auf Soda.

Erzeugnisse und Verwendung. Soda. Binatriumcarbonat $CO(ONa)_2$, rohe, calcinirte, raffinirte Soda, Sodasalz, s. Allg. Th. d. Abschn.

Rohstoff. 1) Sulfat (Binatriumsulfat), 2) Steinkohle, 3) Kreide (Calciumcarbonat).

Das Sulfat muss möglichst frei von Kochsalz sein, weil dieses sonst in die Soda übergeht, ferner frei von freier Schwefelsäure und von Eisen, weil dieselben das Schmelzen erschweren. Von Steinkohle ist jede Art, sind selbst Abfälle zulässig.

Fabrikation. Uebersicht. [Wird noch heute nach der fast unveränderten Vorschrift von Le Blanc ausgeführt.] Durch Erhitzen eines Gemenges von Binatriumsulfat, Calciumcarbonat (seltener Calciumoxyd) und Kohle erzeugt man unter gleichzeitiger Bildung von Calciumsulfid, Calciumoxyd und Kohlenoxyd, Binatriumcarbonat. Dasselbe wird durch Auslaugen des Glühproductes in Lösung gebracht und aus dieser durch Concentration und Krystallisation abgeschieden. Fabrikationsverlust: 15—20 Proc. (Ein Siebentel des Kochsalzes geht verloren.)

Nach neueren Versuchen von Scheurer-Kestner ist ein grosser Theil des verlorenen Natriums im Sodarückstand als unlösliche Natriumverbindung geblieben; der Verlust rührt in erster Linie von überschüssig zugesetztem Kalk, in zweiter von nicht hinreichend poröser Beschaffenheit der Rohsoda, weniger von Verflüchtigung her.

Theorie. In welcher Weise der Sodabildungsprocess verläuft, ist noch nicht endgültig festgestellt. Die älteren Auffassungen, nach denen bei der Reduction des Sulfates durch Kohlenstoff der letztere lediglich in Kohlenoxyd übergehen soll, sind überwunden. Brown drückt den Vorgang folgendermassen aus: 1) $SO_2(ONa)_2 + 4C = Na_2S + 4CO$, 2) $3Na_2S + 4CO.O_2Ca = 3CO(ONa)_2 + CaO.3CaS + CO_2$. Gossage: $2SO_2(ONa)_2 + 3CO.O_2Ca + 9C = 2CO(ONa)_2 + 2CaS + CaO + 10CO$. Dubrunfaut: $SO_2(ONa)_2 + CO.O_2Ca + 4C = CO(ONa)_2 + CaS + 4CO$. In jüngerer Zeit hat ausser Besprechungen von Pelouze, Kopp, Unger u. A. eine von Versuchen unterstützte, interessante Erörterung zwischen Scheurer-Kestner und Kolb über die Frage stattgefunden: woher die bei der Sodabildung wirkende Kohlensäure rühre.*)

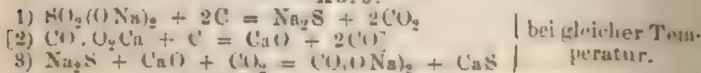
*) Die wichtige Discussion lässt sich ohne Beeinträchtigung der Verständlichkeit nicht kürzer geben.

Scheurer-Kestner*) behauptet, aus der Kreide: $SO_2(ONa)_2 + CO.O_2Ca = CO.(ONa)_2 + SO_2.O_2Ca$. Kolb bestreitet dieses, er führt an (und Scheurer-Kestner hat die Thatsache experimentell bestätigt), dass man das Calciumcarbonat durch Calciumoxyd oder Hydroxyd ersetzen könne. Nach ihm kann das Kohlensäureanhydrid nur aus der Feuerluft oder aus dem Zersetzungsprocesse: $SO_2(ONa)_2 + 2C = Na_2S + 2CO_2$ stammen. Zur Entscheidung darüber sucht er nach den in der Praxis üblichen Verhältnissen Soda in geschlossenen Tiegeln zu erschmelzen. 100 Binatriumsulfat lieferten 5,95 Binatriumcarbonat, 3,81 Natriumoxyd und 35,30 Natriumsulfid; 18,40 Sulfat blieben unangegriffen. Durch Erhitzung derselben Mischung im Kohlensäureanhydridstrome wurde eine reiche Ausbeute von Soda erzielt. Er schliesst aus diesem, in Uebereinstimmung mit Unger gefundenen, negativen Ergebniss, dass das Kohlensäureanhydrid nur aus der Feuerluft stammen könne. Scheurer-Kestner widerspricht dem, indem er behauptet, das Misslingen des Versuches im Tiegel liege an dem Ueberschuss (etwa dem Zweieinhalbfachen der theoretisch erforderlichen Menge) von Kohle, welche die innige Berührung der Stoffe verhindere. Er hat im Tiegel sowohl über freiem Feuer als in einem Bade geschmolzener, eben aus dem Ofen gezogener Rohsoda, Binatriumcarbonat (Ausbeute bis zu 92 Proc.) gewonnen und damit den Beweis dafür geliefert, dass das Kohlensäureanhydrid der Feuerluft entbehrlich sei. Selbst bei einem Ueberschuss von Kalk wurde kein Aetznatron gebildet. Dass für den Fall der Verwendung von Kalk statt Kreide gleich Calciumcarbonat durch das bei der Reduction des Sulfates entweichende oder durch das aus der Feuerung kommende Kohlensäureanhydrid gebildet werde, hat er dadurch nachgewiesen, dass er einmal beim Erhitzen der Tiegel in geschmolzener Soda ohne Beeinträchtigung der Ausbeute die Kreide durch Kalk ersetzte, dann dadurch, dass er zeigte, wie eine in den Sodaofen gebrachte Schicht Kalk in kurzer Zeit carbonisirt war. Demnach findet unter allen Umständen die Bildung von Soda aus Natriumsulfid durch doppelte Umsetzung mit dem zugesetzten oder aus Calciumoxyd oder -hydroxyd erzeugten Calciumcarbonat statt. Kolb zieht dies in Frage, da diese Umsetzung nur dann statthaben könne, wenn die Einwirkung von Kohle auf Calciumcarbonat, die immer beim Sodaprocess stattfände, bei höherer Temperatur eintrete, als die Reduction des Natriumsulfates zu Natriumsulfid. Fänden beide Vorgänge gleichzeitig statt, so wäre ja kein Calciumcarbonat zur Umsetzung vorhanden! Er meint dadurch bewiesen zu haben, dass diese beiden Reactionen gleichzeitig stattfinden, dass er I. zwei Retorten, die eine mit Natriumsulfat und Kohle, die zweite mit Kreide und Kohle gefüllt, in demselben Ofen bei allmälig gesteigerter Temperatur erhitzte. Die Untersuchung der entweichenden Gase ergab, dass sich gleichzeitig aus der ersten Retorte Kohlensäureanhydrid, aus der zweiten Kohlenoxyd entwickelte. II. Eine Mischung [stets wurden die durch die Gleichungen vorgezeichneten Mengenverhältnisse genommen] von Natriumsulfat, Kreide und Kohle entwickelte gleichzeitig Kohlen-

*) Compt. rend. LVII–LXII u. Ann. Chem. Phys. VII u. XI.

saureanhydrid und Kohlenoxyd. Demnach ware das Calciumoxyd nicht im Stande, Kohlensaureanhydrid zu binden, um dasselbe nachher auf das Natrium zu ubertragen. Kolb führt ferner an, dass zum Process die zur Reduction des Sulfates erforderliche Kohlenstoffmenge nicht ausreiche. Um Soda und nicht Sulfid zu bekommen, muss man die doppelte Menge anwenden. Er schliesst daraus, dass diese von der Kreide, bezghsw. dem Kalk, beansprucht werde, und hebt dann noch hervor, dass man im Falle der Entstehung der Soda durch doppelte Umsetzung dieselbe stets sulfidhaltig finden musse, wenn der Process einmal nicht ganz beendigt sei. Dies ist aber thatsachlich nicht der Fall. — Endlich erklart Kolb eine von Scheurer-Kestner angefuhrte Beobachtung, dass sich nach Vollendung des Processes, also bei gesteigerter Temperatur, Kohlenoxydflammchen zeigten, welche nur durch Zersetzung von Calciumcarbonat und Kohlenstoff gebildet werden konnten, für nicht beweisend, indem die Entstehung des Kohlenoxydes auch durch eine Reaction zwischen Natriumcarbonat und Kohlenstoff herrühren konne! Scheurer-Kestner sucht den Beweis Kolbs, der die Gleichzeitigkeit der Einwirkung von Kohlenstoff auf Sulfat und Kreide darthun sollte, zu entkraften, indem er das Experiment unter gunstigeren Verhaltnissen wiederholt. Er hat Tiegel, von denen der eine mit Sodamischung, der andere mit Kreide und Kohle im richtigen Verhaltnisse gefullt waren, in geschmolzene, eben aus dem Ofen gezogene Soda gestellt. Dabei wurde im ersten Soda erzeugt, im zweiten keine Kreide zersetzt. — Die Verschiedenheit der Temperatur, bei der beide Processe verlaufen, scheint ihm auch durch den Umstand erwiesen, dass bei der Verwendung von Aetzkalk statt Kreide dieser Kohlensaureanhydrid absorbire (s. o.) und dass kein Calciumoxyd oder hydroxyd vorhanden sei, sonst wurde man eine dementsprechende Menge Natriumhydroxyd in der Lauge finden. — Den grossen Ueberschuss von Kohlenstoff, den man zur Gewinnung einer befriedigenden Ausbeute nehmen muss, erklart Scheurer-Kestner 1) aus dem grossen Verlust durch Verbrennung, 2) aus der Bildung von Kohlenoxyd wahrend des Processes. — Der Versuch in den Tiegeln mit der theoretisch ausreichenden Menge beweist ihm, dass diese genuge. — Den Einwand, dass das am Ende (nach Vollendung des Processes) auftretende Kohlenoxyd aus der Soda herruhren konne, bestreitet Scheurer-Kestner, da eine dazu erforderliche hohe Temperatur gewohnlich nicht vorhanden sei und man haufig in der Rohsoda unzersetztes Calciumcarbonat finde, welches doch hätte fruher zersetzt werden mussen. Die beiden Auffassungen finden ihren Ausdruck in den Gleichungen:

Kolb:

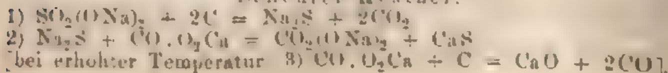


1) $SO_2(ONa)_2 + 2C = Na_2S + 2CO_2$
[2) $CO.O_2Ca + C = CaO + 2CO$]
3) $Na_2S + CaO + CO_2 = CO(ONa)_2 + CaS$

bei gleicher Temperatur.

(aus den Feuergasen)

Scheurer-Kestner.



1) $SO_2(ONa)_2 + 2C = Na_2S + 2CO_2$
2) $Na_2S + CO.O_2Ca = CO(ONa)_2 + CaS$
[bei erhohter Temperatur 3) $CO.O_2Ca + C = CaO + 2CO$].

Scheurer-Kestner denkt sich, dass zunächst in den oberen, im Flammofen befindlichen Schichten, welche deshalb am stärksten erhitzt werden, die Reduction d. h. Bildung von Natriumsulfid und Calciumoxyd stattfinde. Letzteres nimmt beim Umkracken wieder Kohlensäureanhydrid auf, welches durch Reduction von Natriumsulfat in den unteren Schichten entstanden ist. Das Natriumsulfid schmilzt, dringt in das Calciumcarbonat ein und setzt sich mit demselben (Gl. 2) um. Nach Beendigung der Reduction des Natriumsulfats und nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung erhöht sich die Temperatur der Schmelze, wobei die Reduction des Calciumcarbonates (Gl. 3) eintritt. [Bei der Ausführung erkennt man allgemein die Vollendung des Processes an der Bildung der Kohlenoxydflämmchen.]

Die Entscheidung über die Richtigkeit der einen oder der anderen Auffassung liegt in einer experimentellen Beantwortung der Frage, ob die Zersetzung von einerseits Binatriumsulfat, andererseits Calciumcarbonat durch Kohle bei gleicher oder bei verschiedener Temperatur stattfinde. Ein dabei bisher nicht berücksichtigter wichtiger Punkt ist noch die Frage, wie sich bei der Sodabildungstemperatur Kohlensäureanhydrid zu Natriumsulfid verhalte.

Eine ebenso lebhafte Erörterung zwischen Kolb, Scheurer-Kestner u. A. hat die Frage gefunden, ob das Calcium in der Rohsoda als Oxydsulfid oder als ein Gemenge von Calciumsulfid und Calciumoxyd vorhanden sei.

Dumas glaubte seiner Zeit das erstere annehmen zu müssen, weil sich sonst in der Rohsodalauge erhebliche Mengen von Natriumsulfid finden müssten. Enthielte nämlich die Rohsoda neben dem gebildeten Natriumcarbonat leichtlösliches Calciumsulfid, so müsste bei der Berührung derselben mit Wasser die Zersetzung in dem Sinne: $CO.(ONa)_2 + CaS = CO.O_2Ca + Na_2S$ stattfinden. Die Rohsodalauge enthält aber kein Natriumsulfid. — Dem gegenüber ist von der gegnerischen Seite (Scheurer-Kestner, Kolb, Pelouze u. A.) namentlich hervorgehoben, dass das Calciumsulfid keineswegs eine im Wasser sehr lösliche Verbindung sei und sich mit Sodalösung nur langsam umsetze. Ferner wurde das Vorhandensein von Aetznatron in der Sodalauge, dagegen das Fehlen desselben in der Rohsoda betont. Dasselbe kann daher nur durch Wechselwirkung zwischen Natriumcarbonat und dem im Sodarückstand (s. u.) enthaltenen Calciumoxyd entstanden sein: $CO.(ONa)_2 + CaO + H_2O = 2NaOH + CO.O_2Ca$. Wäre das Calciumoxyd mit Calciumsulfid verbunden, so hätte (was nicht der Fall ist) eine mindestens äquivalente Menge Natriumsulfid gebildet werden müssen: $3CO(ONa)_2 + CaO.2CaS + H_2O = 2NaOH + 2Na_2S + 3CO.O_2Ca$. — Kolb hat die Frage dadurch synthetisch zu erledigen gesucht, dass er möglichst genau entsprechend dem von den beiden Auffassungen geforderten

Mengenverhaltniss Soda erschmolz: a) $2SO_2(ONa)_2 + 3CO.O_2Ca + 12C = 2CO.(NOa)_2 + CaO.2CaS + 10CO + 3C$; b) $3SO_2(ONa)_2 + 3CO_2.O_2Ca + 12C = 3CO(ONa)_2 + 3CaS + 12CO$. — Wurde Calciumoxysulfid gebildet, so musste bei dem in Gl. b) genommenen Mengenverhaltniss die Umsetzung folgendermassen verlaufen: b') $3SO_2(ONa)_2 + 3CO.O_2Ca + 12C = 2CO(ONa)_2 + Na_2S + CaO.2CaS + 12CO + CO_2$, es müssten demnach nur zwei Drittel des in Gestalt von Natriumsulfat angewandten Natriums in Carbonat übergeführt werden. Das Ergebniss war aber in beiden Fallen die fast gleiche Ausbeute von Carbonat. In der Mischung b) war fast nur die Hälfte der Menge Natriumsulfid entstanden, die hätte gebildet werden müssen, wenn der Vorgang nach b') verlaufen wäre. Demnach ist er nach b) von statten gegangen und damit der Beweis für das Nichtvorhandensein von Calciumoxydsulfid erbracht. (Die Auslegung des Kolb'schen Versuches stammt von Landolt*) her, die von Kolb selbst gegebene ist weniger scharf beweisend.)

Ueber das zweckmässigste Mengenverhältniss der drei Bestandtheile: Sulfat, Kalk und Kohle, welche theoretisch in dem durch folgende Gleichung ausgedrückten Verhältniss vorhanden sein sollten: $SO_2(ONa)_2 + CO.O_2Ca + 2C = CO(ONa)_2 + CaS + 2CO_2$ sind im Grossen Versuche ausgeführt, welche ergaben, dass die grösste Ausbeute erzielt wird, wenn man auf 1 Mol. Sulfat $1^1/_3$ Mol. Calciumcarbonat und $4^1/_3$ Mol. Kohlenstoff anwendet. Der Ueberschuss an letzteren beiden bedingt eine Vermehrung der Berührungspunkte mit dem Sulfat und demgemäss eine vollständigere Reduction dieses letzteren. Eine Erhöhung des Kohlenzusatzes über das theoretisch geforderte Maass hinaus wird ausserdem durch den Umstand geboten, dass ein Theil desselben durch den Sauerstoff der Feuerluft verbrennt, ein anderer das Kohlensäureanhydrid derselben zu Kohlenoxyd reducirt. Die Bildung von Kohlenoxyd ist aber zur Auflockerung der Rohsoda für die nachherige Auslaugung, sowie zur Erkennung der Beendigung der Reaction (s. o.) sehr erwünscht. — Eine Erhöhung des Calciumcarbonatzusatzes bewirkt eine Vergrösserung des Calciumoxydgehaltes der Rohsoda und damit die Bildung von Natriumhydroxyd beim Auslaugen, wodurch die Entstehung von Natriumsulfid: $CO(ONa)_2 + CaS = Na_2S + CO.O_2Ca$ verzögert, bezhgsw. verhindert wird. — Es ist ferner experimentell festgestellt, dass nicht nur der Kohlenstoff der zugesetzten Kohle, sondern auch die von letzterer entwickelten Kohlenwasserstoffe die Reduction bewirken. — Die geeignetste Umsetzungstemperatur liegt zwischen dem Schmelzpunkt des Silbers und dem der Bronze.

Die **Ausführung** zerfällt in vier bezhgsw. fünf Theile: I. Durch Glühen von Sulfat, Kohle und Kreide werden dieselben in Rohsoda und Calciumsulfid (s. o.) umgesetzt. II. Durch Auslaugen dieser Masse wird die Soda von dem, namentlich aus Calciumsulfid bestehenden Rückstande getrennt. III. Aus dieser Lauge scheidet man die

*) Hofmann's Ber. üb. d. Entwickelung d. chem. Industrie u. s. w.

Soda entweder durch Aussoggen oder durch vollständiges Verdampfen des Wassers ab. Die im ersten Falle bleibende, an Natriumhydroxyd reiche Mutterlauge wird auf dieses (s. u.) verarbeitet. IV. Alle auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Soda wird noch calcinirt und zwar zur vollständigen Entwässerung, zur Entfernung der färbenden organischen Bestandtheile, zur Ueberführung des in ihr enthaltenen Natriumhydroxyds in Carbonat (zu diesem Zwecke wird dem Salze häufig Kohle zugesetzt), zur Oxydation des Natriumsulfids in Sulfit und Sulfat. — Das Product dieser Behandlung ist die Rohsoda des Handels. In der Regel unterwirft man dieselbe noch V. einem Raffinationsprocess, entweder durch Auslaugen und Wiedereintrocknen der gewonnenen geklärten Lösung (raffinirte Soda), oder durch Krystallisation (krystallisirte Soda). — Allgemein ist die Fabrikation von Sulfat (S. 383) mit der von Soda (in derselben Fabrik) verbunden.

I. Bildung der Rohsoda: $SO_2(ONa)_2 + CO.O_2Ca + 2C = CO(ONa)_2 + CaS + 2CO_2$.

Früher wurden die Materialien fein zerkleinert und gemischt. Jetzt verwendet man sie, ohne die erforderliche Vermischung zu beeinträchtigen, in Gestalt grober Stucke, welche poröser bleiben und dadurch das Auslaugen erleichtern. Der Process wird stets in Flammöfen vollzogen, welche fast überall aus zwei Abtheilungen bestehen. In der hinteren wird der Rohstoff vorgewärmt, in der vorderen findet die Umsetzung statt. In England verwendet man zweietagige Oefen. Auf der oberen Etage wird das Material durch die abziehende Feuerung vorgewärmt, es bleibt auf dem eigentlichen Heerde (working-furnace) nur etwa eine halbe Stunde. Man lässt in Deutschland die Masse, um die Sohle zu schonen und der Verflüchtigung von Natrium möglichst vorzubeugen, nicht zum ordentlichen Schmelzen kommen, erstrebt vielmehr nur eine Breiconsistenz. In England erhitzt man stärker, verliert dadurch aber auch 1 Proc. Natrium. Man arbeitet in England, um an Arbeit zu sparen, mit kleineren Posten (300—400 Kg.) als in Deutschland (900—1500 Kg.), aber gleichzeitig rascher, so dass in der gleichen Zeit dieselbe Menge gewonnen wird. — Die abziehende Feuerung wird entweder zum Abdampfen der beim nachherigen Auslaugeprocess gewonnenen Laugen benutzt oder durch einen Canal noch einmal unter der Sohle des Ofens hergeführt. Der Versuch, mit Gasen zu heizen, scheint sich in neuerer Zeit (Rhenania bei Aachen) besser zu bewähren als früher.

Um das unentbehrliche Rühren vollständiger und billiger zu vollziehen, verwendet man in neuerer Zeit in England mehr und mehr Drehöfen (Elliot und Russel, verbessert von Stevenson und Williamson). Der Process wird in einem geschlossenen, eisernen, mit feuerfesten Steinen ausgekleideten drehbaren Cylinder, ähnlich dem S. 174 beschriebenen (3 Meter lang, 2 Meter Durchmesser),

vollzogen. Die Soda gewinnt dabei grössere Härte, enthält mehr Natriumsulfat, ist schwieriger auslaugbar und es geht mehr Alkali durch Verdampfung verloren. Andererseits wird die Sohle des Ofens, da man nicht rührt, besser geschont, an Arbeitskraft wird gespart, Luftzutritt wird vermieden, die Zersetzung verlauft rascher, vollkommener, die Ausbeute ist grösser und es ist eine Vergrosserung des Betriebes auf das Dreifache möglich. Die rotirenden Oefen haben bislang nur in England Verbreitung gefunden, weil sie sehr grossen Betrieb und sehr hohe Arbeitslöhne voraussetzen. Zur möglichsten Vermeidung der Verflüchtigung von Natrium wird anfangs blos Kreide und ein Theil der Kohle in den Rotator eingefüllt und $1^1/_2$ Stunden lang darin bewegt (in je 5 Minuten eine Drehung), dann setzt man das Sulfat und den Rest der Kohle zu und lässt den Apparat alle 2 Minuten eine Drehung machen. Die Vollendung des Processes wird an dem Erscheinen kleiner Flämmchen von Kohlenoxyd erkannt.

Die Masse (Rohsoda) hat in der Hitze eine teigartige Beschaffenheit. Sie enthält etwa 30—45 Proc. Binatriumcarbonat 30 Proc. Calciumsulfid, 10 Proc. Calciumoxyd, 6 Proc. Calciumcarbonat, kleinere Mengen verunreinigender Bestandtheile, namentlich Natriumchlorid, -silicat, -aluminat, -sulfat, Eisenoxyd, Kohle u. A. Beim Erkalten entwickelt sie Ammoniak. Dieses entsteht durch Zersetzung von Natriumcyanid, dessen Cyan aus dem Stickstoff der Steinkohle beim Schmelzprocesse gebildet wurde. Bei Verwendung von Koks entsteht kein Cyan. — Durch feuchte Luft wird der Kalk der Rohsoda zunächst in Hydroxyd übergeführt; etwa vorhandenes Natriumsulfid (dasselbe entsteht bei zu starker Erhitzung: „verbrannte Soda") geht in Hyposulfit über; Calciumsulfid wird namentlich durch das stets vorhandene Eisenoxyd zu Calciumsulfat oxydirt. Das Eisenoxyd wird dabei durch das Calciumsulfid zunächst in Eisensulfid verwandelt, dieses oxydirt sich rasch zu Ferrosulfat, welches sich mit dem Calciumsulfid zu Eisensulfid und Calciumsulfat umsetzt: $SO_2.O_2Fe + CaS = SO_2.O_2Ca + FeS$. Da sich das Eisen gleich wieder von neuem oxydirt, um darauf mit neuen Mengen Calciumsulfid in gleicher Weise in Umsetzung zu treten, so genügt eine kleine Eisenmenge, um den Calciumsulfatgehalt der Rohsoda sehr beträchtlich zu machen. Die Oxydation des Calciumsulfids findet um so leichter statt, je höher die Temperatur ist. — Bei Gegenwart von feuchter Luft wirkt auch Kohlensäureanhydrid auf die Rohsoda ein: Das Calciumhydroxyd wird in Carbonat übergeführt, Calciumsulfid in ein Gemenge von Calciumcarbonat und Calcium-

hydrosulfid verwandelt: $2\,CaS + H_2O + CO_2 = CO.O_2Ca + Ca(HS)_2$. — Da die Gegenwart von Calciumsulfat in der Rohsoda durch Rückbildung von Sulfat erhebliche Verluste beim nachherigen Auslaugen herbeiführt: $SO_2.O_2Ca + CO(ONa)_2 = SO_2(ONa)_2 + CO.O_2Ca$, so lässt man die Masse vor dem Auslaugen nur so lange an der Luft liegen (3—6 Tage, je nach der Feuchtigkeit der Luft), bis die Calciumhydroxydbildung vollendet und durch die hierdurch bewirkte Zerklüftung der Masse dieselbe zugleich leichter auslaugbar geworden ist. In dem Maasse, als das Calciumhydroxyd bereits in Carbonat übergegangen ist, wird die Bildung von Natriumhydroxyd beim Auslaugen verringert.

II. Beim Auslaugen der Rohsoda kommt es nicht allein darauf an, dieselbe mit möglichst wenig Wasser möglichst vollständig zu erschöpfen, sondern man muss den Eintritt von fremden Salzen in die Lauge und mit Sodaverlust verbundene Umsetzungen möglichst zu vermeiden suchen. In letzterer Beziehung veranlasst Calciumhydroxyd die Bildung des nie fehlenden Natriumhydroxyds. — Calciumsulfid wird (Kolb) von reinem Wasser, selbst bei Siedhitze nur sehr wenig zersetzt: $2\,CaS + 2\,H_2O = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$; mit gesättigter Sodalösung tritt es fast gar nicht in Umsetzung, bei zunehmender Verdünnung, Erhöhung der Temperatur und längerer Dauer der Einwirkung vollzieht sich aber die Umsetzung: $CaS + CO(ONa)_2 = Na_2S + CO.O_2Ca$. Verdünnte Natriumhydroxydlösung ist gleichfalls ohne Einfluss. Bei zunehmender Concentration und längerer Einwirkung verläuft eine Umsetzung nach der Formel: $CaS + 2\,NaOH = Na_2S + Ca(OH)_2$. — Die Gegenwart von Natriumsulfid in der Sodalauge ist besonders dadurch schädlich, dass sich dasselbe mit dem immer vorhandenen Eisenoxyd in Natriumhydroxyd und Eisensulfid umsetzt. Dieses letztere verbindet sich mit einem anderen Theile Natriumsulfid zu einem die Laugen grün, gelb bis gelbbraun färbenden Doppelsalz, welches sogar die Soda nachher färben kann. Die Bildung desselben wird durch Concentration der Lösung und Steigerung der Temperatur befördert. Beim Verdünnen und Erkalten scheidet es sich als schwarzer Niederschlag ab. — Die von Kolb mit verschiedenen Mengen von Wasser, verschiedene Zeit lang und bei verschiedener Temperatur ausgeführten Laugeversuche ergaben, dass die

Menge sowohl des gebildeten Natriumhydroxyds wie des Natriumsulfids hauptsächlich von der Dauer der Auslaugung und der Höhe der dabei stattgehabten Temperatur, weniger von der Menge des angewandten Wassers abhängen. Das Natriumsulfid scheint direct aus dem Natriumcarbonat, nicht aus dem Natriumhydroxyd zu entstehen. Daraus folgt für den Betrieb die Regel: Möglichst rasches, bei möglichst niedriger Temperatur (nicht über 36—40° C.) mit möglichst geringen Wassermengen ausgeführtes Laugen und längeres Klärenlassen der Lösung in verdünntem und abgekühltem Zustande, damit das Natriumeisensulfid sich absetze. Man kann das letztere auch durch Zersetzung dieser Verbindung mittelst eines durch die Lauge hindurchgepressten oder derselben in einem Koksthurm entgegengeführten Luft- oder Kohlensäureanhydridstromes bewirken. Dabei bildet sich neben Natriumsulfit und -hyposulfit Eisensulfid. —

Man verfährt stets systematisch. [Beim Auslaugen der Rohsoda haben sich die methodischen Verfahren (S. 11), welche jetzt auch in allen anderen Industrien angewandt werden, bis zu dem gegenwärtig allgemein eingeführten Shank'schen (S. 12) herausgebildet.] Bei diesem wird in fast automatischer Weise die Erschöpfung des Laugematerials rasch und ununterbrochen vollzogen. Es kann keine Luft zu der immer von Lauge bedeckten Rohsoda treten und zweckwidrige Umsetzungen (s. o.) herbeiführen. Die Rohsoda wird in den Behaltern von der Lauge hydrostatisch getragen und zwar mit zunehmender Erschöpfung immer mehr; sie wird nämlich mit dieser immer poroser und dadurch für die Lauge zugänglicher. — Man verwendet das Material in Stücken von etwa 15 Kg.; je reicher es an Binatriumcarbonat ist, um so grössere Stücke sind zulässig. Vier Auszüge (4 Bottiche) genügen meistens. Die Lauge zeigt dann 24—30° B. Sie enthalt etwa 25 Proc. Salz, welches besteht aus 96—98 Proc. Binatriumcarbonat und Natriumhydroxyd, 2 bis 4 Proc. Kochsalz und geringen Mengen von Natriumsulfit, -hyposulfit, -sulfid, -cyanid, Thonerde, Kieselsäure u. a. Sie ist häufig (s. o.) von Eisennatriumsulfid grün bis roth gefarbt, enthält ausserdem schwebend Verunreinigungen, welche mit dem Eisennatriumsulfid durch Abkühlung und Absitzenlassen vor der Weiterverarbeitung beseitigt werden. — Der Laugenruckstand, Sodarückstand, Sodakalk, Sodaascher, beträgt etwa 60 Proc. der Rohsoda. Er besteht wesentlich aus Calciumsulfid und -carbonat, wenig Eisenoxyd und Kohle und wird in der Regel auf Schwefel (S. 413) oder Hyposulfite (S. 420) verarbeitet.

III. Die Abscheidung der Soda aus der Lauge, (Darstellung von Sodasalz) erfolgt selten durch Eindampfen derselben zur Trockene. In diesem Falle wird die auf 33° B. eingedampfte Lauge in einem Flammofen, dessen

Sohle mit Soda festgestampft ist, unter fortwährendem Rühren zur Trockne gebracht. Das so gewonnene Sodasalz enthält nur 68 Proc. Binatriumcarbonat, 15 Proc. Natriumhydroxyd und 15 Proc. fremde Salze. In England behandelt man dies Product häufig zur Umwandlung des Natriumhydroxyds in Carbonat mit Kohlensäureanhydrid. — Ein besseres Erzeugniss wird durch das allgemeiner gebräuchliche, der Kochsalzgewinnung entsprechende „Aussoggen" gewonnen. Dabei erhält man unter fortwährendem Nachfliessenlassen von Lauge ein Salz von der Zusammensetzung $CO(ONa)_2, H_2O$. — Ueber die **Reihenfolge in der Abscheidung der verschiedenen Salze** berichtet Landolt*) nach den Kolb'schen Versuchen folgendermassen: Aus einem Gemenge von Natriumsulfat, -carbonat, -chlorid und -hydroxyd scheidet sich das Sulfat grösstentheils zuerst, und zwar um so schneller aus, je kaustischer die Lauge ist. Zugleich beginnt auch die Soda, welche indess durch die Gegenwart des Chlorids beeinflusst wird, zu erscheinen. Ist kein Kochsalz zugegen, so tritt im Anfange weniger Soda aus, indem die gleichzeitige Abscheidung des Sulfats sich vermindert. Bei Gegenwart von viel Chlorid ist das Verhalten umgekehrt, die ersten Ausscheidungen sind am sodareichsten, später mischt sich mehr und mehr Chlorid bei. Enthält die Lauge gleichzeitig viel Chlorid und Sulfat, so nimmt der Sodagehalt der Ausscheidungen erst zu, bleibt dann eine kurze Zeit stationär und fällt nachher wieder. Das Aetznatron, welches das Austreten aller drei Salze begünstigt, bleibt bis zuletzt in der Mutterlauge. — Diese zuletzt bleibende Mutterlauge, von ihrer Farbe (falls das Natriumeisensulfid nicht oder nicht vollständig entfernt war) „Rothlauge" genannt, enthält das Natriumhydroxyd angesammelt; man verarbeitet sie (s. u.) auf dieses. In England bereitet man auch wohl aus der Endlauge noch dadurch Soda, dass man sie mit Sägespähnen eintrocknet und glüht: $2\,NaOH + C + 2\,O = CO(ONa)_2 + H_2O$.

Das **Eindampfen** geschieht durch oberschlägige oder unterschlägige Feuerung (S. 14). Im ersten Falle werden die auf der Oberfläche sich bildenden Salzkrusten, welche die Verdampfung hindern, niedergestossen und von Zeit zu Zeit von dem Boden fortgeschafft, im zweiten soggt man fortwährend, kruckt das Salz in Rinnen, welche seitlich angebracht sind und lässt es darin abtropfen.

---

*) Hofmann's Ber. über die Entwickelung u. s. w.

Schon 2—3 Stunden nach dem Einfüllen in die Pfanne beginnt die Abscheidung. Alle 24 Stunden wird zweimal Lauge nachgefüllt und viermal gesoggt. Das Salz ist anfangs 95procentig, es wird fortschreitend immer weniger rein. Mitunter befreit man es noch durch Centrifugiren von Mutterlauge. Durch Trennung der zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Abscheidungen werden wohl Sorten von verschiedenem Gehalt dargestellt. — Man verwendet zum Abdampfen auch Pfannen, deren Querschnitt dem eines Bootes gleicht, bei denen die Feuerung nur auf die Seitenwände, nicht auf den Boden wirkt, wodurch das Festbrennen der Soda und damit die Bildung einer die Wärme schlecht leitenden Salzschicht erschwert wird (Gamble-Bootpfannen.)

IV. Calcination der Soda.

Der Process wird in einem Flammofen vorgenommen. Die Hitze darf dabei nicht zu hoch, nicht zum Schmelzen getrieben werden. — Das für den Eintritt in den Handel bestimmte Salz wird gemahlen.

V. Raffinirung und Krystallisation. Für viele Verwendungen der Soda, z. B. zu feinem Glas (welches ein ganz eisenfreies Product erheischt), wird das Sodasalz entweder a) noch einmal aufgelöst und nach ausreichendem Absitzenlassen die klare, reine Lauge wieder eingetrocknet (versiedet). Häufig bringt man dabei die Lauge nicht gleich ganz zur Trockene, sondern hebt die bei verschiedenen Concentrationen [welche man an in den Pfannen angebrachten Marken ablesen kann] gewonnenen, verschieden reinen Salzmengen getrennt (fractionirt) heraus, gewinnt dann 76- bis 98procentige Producte (raffinirte Soda). Oder b) man entfernt die fremden Salze aus der calcinirten Soda dadurch, dass man dieselbe mit einer Lösung von reinem Binatriumcarbonat wäscht (deckt). Oder c) man krystallisirt das Sodasalz (oft zweimal) um und gewinnt dabei das allerreinste, aber auch theuerste Product: krystallisirte Soda $CO(ONa)_2$, $10 H_2O$ (mit 63 Proc. Wasser). Mitunter wird zur Umkrystallisation auch bereits raffinirte, bisweilen auch eine frühere Sorte Sodasalz verwandt.

Zur Darstellung von krystallisirter Soda stellt man eine Lauge von 30—32° B. her, aus der sich in schalenartigen, grossen, gusseisernen Kesseln, welche zur Anhaftung der Krystalle mit Eisenstreifen belegt sind, in 5—6 Tagen das Carbonat so vollständig abgeschieden hat, dass der Kessel dann mit einer festen Krystallmasse angefüllt ist. Man löst dieselbe durch Eintauchen des Kessels in heisses Wasser (beginnendes Schmelzen) von der Wandung ab, beseitigt die Lauge, trocknet darauf das Salz rasch bei niedriger Temperatur (nicht über 18° C, sonst bildet sich $CO(ONa)_2$, H_2O oder die Soda schmilzt, oder verwittert).

Chemische Aufsicht. Betrieb. Der Gehalt der verschiedenen Sodasorten an Natriumcarbonat wird mit Normalschwefelsäure, der an Natriumsulfid mit Bleiacetat bestimmt (s. darüber und über **Product** Allgemeinen Theil d. Abschn.)

6) Verarbeitung von Sulfat auf Aetznatron.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: Aetznatron, Seifenstein, Natriumhydroxyd $NaOH$. **Nebenproducte:** mitunter Graphit (s. Allgem. Th. d. Abschn.).

Rohstoff. Die letzte Mutterlauge (Rothlauge) der Sodafabrikation.

Fabrikation. Uebersicht. Die Rothlauge wird zur Trockne eingedampft, die eingetrocknete Masse geschmolzen und von den verunreinigenden, namentlich den Schwefelverbindungen durch Oxydation gereinigt. Der Natriumhydroxydgehalt lässt sich in ihr, wenn es gewünscht wird (auf Kosten der Ausbeute an Soda) dadurch erhöhen (England), dass man schon bei der Herstellung der Rohsoda den Kohlenzusatz erhöht, die Schmelzung länger dauern lässt und das Auslaugen bei einer Temperatur von 50° C. vornimmt.

Ausführung. Die Rothlauge wird in gusseisernen Kesseln eingedampft. Bei einer dem Schmelzpunkt des Natriumhydroxyds naheliegenden Temperatur zersetzen sich die vorhandenen Cyan- und Ferrocyanverbindungen unter heftigem, von Ammoniakentwickelung herrührendem Aufschaumen und Abscheidung von Graphit. Die Masse wird darauf in rothgluhenden Fluss gebracht und nun durch dieselbe mittelst eines in sie einmündenden, gusseisernen Rohres so lange ein Strom Luft (Helbig) gepresst, bis in einer herausgenommenen Probe kein Natriumsulfid mehr vorhanden ist. Man überlässt den Kessel jetzt der Ruhe, damit sich das gebildete Eisenoxyd, die Thonerde und Kieselsäure zusammenfallen und absetzen können und schöpft dann das Natriumhydroxyd in Formen. Die tieferen Schichten des Kesselinhaltes ergeben rothgefärbte Waare. — Früher wurde in kostspieligerer Weise die Oxydation der auf 155° C. erhitzten Masse durch Natriumsalpeter (2–10 Proc.) bewirkt. — In Dieuze (Elsass-Lothringen) zersetzt man das Eisennatriumsulfid der Rothlauge durch Bleisulfat. Unter Bildung von Binatriumsulfat entsteht Bleisulfid ($Na_2S, FeS + SO_2 . O_2Pb = SO_2(ONa)_2 + PbS + FeS$), welches mit dem Eisensulfid niederfällt.

Hochgrädiges Aetznatron (mit über 70 Proc. Natriumhydroxyd), wie es für die Fabrikation der Toilettenseifen erforderlich ist, wird noch (wie früher alles Aetznatron) durch Reaction zwischen Binatriumcarbonat (Soda)

und Calciumhydroxyd gewonnen: $CO(ONa)_2 + Ca(OH)_2 = 2 NaOH + CO.O_2Ca$.

Dabei darf die Sodalösung höchstens 1,12 spec. Gewicht haben. Der Calciumcarbonatniederschlag hält 2,5—3 Proc., nach anderen Angaben bis zu 6 Proc. Natriumhydroxyd zurück. Man dampft die dünne Lauge häufig bis auf 1,25 spec. Gewicht im Betriebsdampfkessel ein. — Das gewonnene Calciumcarbonat wird, nachdem aus ihm durch Schwefelsäure Kohlensäureanhydrid (für die Sodawasser- oder eine andere Fabrikation) gewonnen wurde, mit einem Theile Calciumcarbonat zur Herstellung von Schreibkreide vermischt. — [In England wird auch krystallisirtes Natriumhydroxyd dargestellt.]

Chemisch reines Aetznatron wird durch Einwirkung von Natrium auf Wasser: $Na + H_2O = NaOH + H_2$ (z. B. von der Magnesium-Metal-Company zu Manchester) dargestellt.

In einer halbkugelförmigen, 18 L. fassenden Silberschale bringt man abwechselnd Tropfen Wasser und 0,037 M. Querschnitt besitzende Natriumstückchen zusammen. Durch fortwährendes Kühlen und Umschwanken der Schale wird die Temperatur so niedrig gehalten, dass keine Explosion stattfinden kann. Die gewonnene, milchige Flüssigkeit, zuletzt eine breiige Masse darstellend, befreit man durch Erhitzen auf Rothgluth von Wasser.

Vorschläge, das **Aetznatron auf andere Weise darzustellen**, haben keinen allgemeinen Eingang gefunden. So z. B. die Umsetzung zwischen Natriumkieselfluorid und Calciumhydroxyd: $2 NaFl, SiFl_4 + Ca(OH)_2 = 2 NaOH + CaFl_2 + SiFl_4$ und die Zersetzung von Binatriumsulfat durch Baryumhydroxyd: $SO_2(ONa)_2 + Ba(OH)_2 = 2 NaOH + SO_2.O_2Ba$. Dabei wird Baryumsulfat (Blanc fixe) als Nebenproduct gewonnen.

7) Verarbeitung von Sulfat auf Mononatriumcarbonat.

Erzeugnisse und Verwendung. Saures, zweifach kohlensaures Natrium, Natriumbicarbonat, Mononatriumcarbonat, $CO.OH.ONa$.

Rohstoff. Binatriumcarbonat und Säure, meistens Kohlensäureanhydrid, womöglich aus Quellen, welche dasselbe als Nebenproduct liefern, z. B. gährende Flüssigkeiten (Most, Bierwürze, Branntweinmaische).

Fabrikation. Man lässt Kohlensäureanhydrid auf Binatriumcarbonat einwirken: $CO_2 + CO(ONa)_2 + H_2O = 2 CO.OH.ONa$.

Ein Gemenge von krystallisirtem und verwittertem Binatriumcarbonat wird in flacher Schicht (Schalen) den Kohlensäureanhydridquellen ausgesetzt. Anfangs bildet sich dabei Sesquicarbonat: $CO(ONa)_2, 2 CO.OH.ONa, 2 H_2O$.

8) Verarbeitung der Sodarückstände*).

Die Verarbeitung der Sodarückstände hat nicht allein den Zweck, von den in diese übergegangenen 80 Proc. Schwefel, welcher aus der Schwefelsäure bezhgw. aus dem Schwefel stammt, die zur Erzeugung des Binatriumsulfats beim Le Blanc-Processe verbraucht wurden, möglichst viel wiederzugewinnen, und die bergeweis bei den Fabriken sich anhäufenden, daher ausgedehnte Bodenflächen beanspruchenden Massen zu beseitigen, [neben jedem Kilogramm Soda entstehen $1\frac{1}{2}$ Kg. Sodarückstand!] sondern namentlich auch den in hohem Grade gesundheitsschädlichen Einfluss des letzteren auszuschliessen.

Durch die Einwirkung der Luft werden aus den Ruckständen (s. u.) unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zunachst Sulfite und Hyposulfite des Calciums (and Natriums) gebildet und daneben Schwefel abgeschieden. Der letztere vereinigt sich mit unveränderten Calciumsulfid zu loslichen Polysulfiden, welche neben den erwahnten Salzen durch atmosphärische Niederschläge ausgelaugt und in benachbarte Bäche, Flusse und Brunnen geführt werden. In diesen erleiden die Verbindungen, namentlich in Berührung mit Luft, eine abermalige Zersetzung, welche unter Abscheidung von Schwefel, zuletzt von Calciumsulfat, zur Bildung grosser Mengen von Schwefelwasserstoff Veranlassung giebt und dadurch unberechenbaren Schaden herbeiführt. Der Process verläuft nicht sehr rasch und wird dadurch weniger gefahrlich, dass die Haufen der Rückstände rasch an der Oberflache erharten und so einen für die Zersetzungsstoffe (Luft und Regen) nur langsam durchdringbaren Mantel bilden.

Vorschläge, die Rückstände, weil sie leicht erharten (s. u.), mit Sand gemischt zu Bausteinen, als Baumaterial zu Fusswegen, zur Herstellung von Ziegeln zu verwenden, sind nicht allgemein zur Ausfuhrung gelangt. Neuerdings hat man versucht, aus denselben einen dem Scott'schen ähnlichen Cement (s. d.) zu brennen. In grosster Ausdehnung werden sie auf I. Schwefel oder II. auf Natriumhyposulfit verarbeitet. Viele (namentlich kleinere) Fabriken verzichten noch auf eine Ausbeutung.

I. *Verarbeitung der Sodarückstande auf Schwefel.*

Erzeugnisse und Verwendung. Raffinirter Schwefel (S. 284), meistens in der Zündhölzchen-Fabrikation verwandt.

---

*) Ausführl. in F. Tiemann's Artikel in Hofmann's Ber. über d. Entwickelung d. chem. Ind. u. s. w.

Nebenproducte. Bei dem Hofmann'schen Verfahren (s. u.) werden manganoxydreiche Producte für die Chlor- (und Glas-) Fabrikation, ferner Schwefligsäureanhydrid für die Schwefelsäuregewinnung, Natriumhyposulfit (S. 317), Natriumsulfat (S. 315) oder Calciumsulfat (in der Papierfabrikation verwandt) gewonnen.

Rohstoff. 1) Der Laugenrückstand von der Sodagewinnung nach Le Blanc, eine dunkel-, im trockenen Zustande hellgraue Masse, welche hauptsächlich aus Calciumsulfid, Calciumhydroxyd und Calciumcarbonat besteht. [Die Rückstände aus der Silesia bei Saarau haben (Richter 1869) die Zusammensetzung: Calciumsulfid 38,253 Proc. (entsprechend 16 — 18 Proc. Schwefel), Eisensulfid 1.88 Proc., Calciumhyposulfit 2,687 Proc., Calciumcarbonat 23,147 Proc., Calciumsulfat 1,357 Proc., Kalk (CaO) 6,913 Proc., Thonerde 2,043 Proc., Natron 2,16 Proc., Kieselsäure, (gebundene) 4,297 Proc., Wasser 2,373 Proc., Sand 7,257 Proc., Kohle 5,93 Proc., Magnesia 0,616 Proc., Calciumsulfid 0,56 Proc.] 2) Salzsäure, mitunter (Verfahren von Hofmann) die salzsäurereichen Rückstandslaugen von der Chlorfabrikation mittelst Braunstein, [dann auch Natriumnitrat].

Fabrikation. Uebersicht. I. Die unlöslichen Calcium- (und Natrium-) sulfide werden durch Oxydation mittelst atmosphärischen Sauerstoffs zu Polysulfiden, Hyposulfiten und Sulfiten löslich gemacht. II. Die so behandelte Masse laugt man aus und scheidet III. den Schwefel aus den in der Lauge enthaltenen Verbindungen durch Salzsäure ab. [Dabei wird der gesundheitsschädliche (s. o.) Rückstand in ein aus Calciumsulfat, -carbonat und -hydroxyd bestehenden und daher ganz unschädlichen Stoff verwandelt. Als weiteren Abfall gewinnt man in den von der Abscheidung des Schwefels bleibenden Laugen das ebenfalls unschädliche Calciumchlorid.] — Nicht zu vermeiden ist bei diesem Processe gegenwärtig noch der Verlust 1) von derjenigen Schwefelmenge, welche Calciumsulfat bildet, 2) von Calciumchlorid, bezhgsw. der Salzsäure.

Theorie. Nach den neuesten Untersuchungen über die Schwefelregeneration (Stahlschmidt 1872) enthalten die aus den oxydirten Rückständen gewonnenen Laugen 1) Calciumoxytetrasulfid: $4CaO, CaS_4, 18H_2O$ (dasselbe lässt sich durch Alkohol aus den Laugen fällen), 2) Calciumpentasulfid: CaS_5, 3) Sulfite, Hyposulfite und Hydrosulfide des Calciums und Natriums und kleine Mengen von Calcium-

sulfat. Das an sich in Wasser schwer lösliche Calciumsulfid wird durch Sulfite, mit denen es sich chemisch verbindet, z. B. $SO_2 . OCa, 2 CaS, 6 H_2O$, in Lösung gebracht und gehalten. Das Mengenverhältniss dieser Bestandtheile ist in den verschiedenen Fabriken ein verschiedenes. Die Auffassung Stahlschmidt's über die Abscheidung des Schwefels aus den Laugen durch Salzsäure ist folgende:*)

Salzsaure zersetzt zunachst die Polysulfide unter Schwefelabscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff, welch letzterer vorhandene Sulfite in Hyposulfite überführt. Fügt man jetzt neue Mengen von Salzsaure hinzu, so wird aus einem Theile des gelosten Hyposulfites unter Schwefelabscheidung Schwefligsaureanhydrid in Freiheit gesetzt, welches auf unzersetztes Hyposulfit einwirkt, dieses nach einer langst bekannten, von Plessy zuerst für die correspondirenden Alkalimetallverbindungen festgestellten Reaction, welche nach der Gleichung: $2 R_2S_2O_3 + 3 SO_2 = 2 R_2S_4O_6 + S$ erfolgt, in Trithionat verwandelnd. Sobald Salzsäure im Ueberschuss vorhanden ist, tritt freies Schwefligsäureanhydrid auf und gleichzeitig zerfallt das früher gebildete Trithionat, besonders wenn man erwarmt, in Schwefligsaureanhydrid und Gyps. Schwefligsäureanhydrid wirkt genau wie Salzsaure, nur wird dabei statt des Calciumchlorids Calciumsulfid erhalten; aus der letzteren Verbindung und dem in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoff wird Calciumhyposulfit gebildet. Sobald schweflige Saure im Ueberschuss vorhanden ist, kann Trithionat entstehen, welches bei dem spateren Hinzufügen von Salzsäure in Gyps und schweflige Saure zerfallen wird. Die angedeuteten Processe verlaufen nie scharf nacheinander. Wenn man daher ein Gemisch von Hyposulfiten und Polysulfiden plotzlich mit einer grösseren Menge Salzsaure versetzt und die Flussigkeit zuletzt stark rührt, so konnen schweflige Saure und Schwefelwasserstoff auch neben einander auftreten und sich eventuell unter Bildung einer geringen Menge von Pentathionsäure zu Wasser und freiem Schwefel zersetzen. Die Pentathionsäure wird bei dem Erhitzen und bei Gegenwart freier Salzsäure ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel in Schwefligsaureanhydrid und Schwefelsäure zerfallen, d. h. zur Bildung weiterer Mengen von Gyps Veranlassung geben. Die Ausfallung des Schwefels erfolgt daher am besten und vollständigsten, wenn freies Schwefligsaureanhydrid in der bereits mit Salzsaure versetzten Lauge genau in solcher Menge vorhanden ist, dass in der hinzugefügten frischen Lauge alle Sulfid- und Hydrosulfidverbindungen in Hyposulfite übergeführt werden. Diese Hyposulfite sollten bei einer vollkommenen Leitung des Processes durch eine neue Quantitat Salzsaure gerade auf in freies Schwefligsaureanhydrid und Schwefel zersetzt werden, welches erstere wiederum ausschliesslich zur Umwandlung von Sulfiden und Hydrosulfiden in Hyposulfite dienen müsste u. s. f. Da aber die Flussigkeit, welche man fortlässt, neutral sein muss, so wird mit derselben stets eine geringe Menge Schwefel in der Form von ge-

*) Im Auszuge aus Hofmann's Ber. über d. Entwickelung u. s. w.

löstem Calciumhyposulfit verloren gehen. Diese Auffassung wird durch die Erfahrung der Praktiker gestützt. Dieselben lassen stets einen Theil der zersetzten Flüssigkeit im Bottich zurück, fügen neue Mengen von Salzsäure und danach von den Schwefellaugen hinzu und vermeiden so jede Entwickelung von Schwefelwasserstoff oder Schwefligsäureanhydrid.

Die **Ausführung** geschieht auf drei verschiedenen Wegen: 1) nach Guckelberger und Mond (1863 in England patentirt), 2) nach Schaffner (1865 patentirt, aber schon seit 1862 betrieben), 3) nach P. W. Hofmann (1866 patentirt). [Schon 1836 sind Versuche zur Wiedergewinnung des Schwefels von Leighton, 1838 von Gossage gemacht worden.] In den meisten Fabriken verknüpft man die gelungensten Theile jedes dieser drei Verfahren: Man oxydirt die Rückstände nach Hofmann, fällt den Schwefel nach Mond und raffinirt ihn nach Schaffner.

Nach Schaffner werden die Rückstände zuerst einen Monat lang in Haufen der freiwilligen, langsamen Oxydation ausgesetzt, darauf in einem Schank'schen System von Laugekästen (S. 12) systematisch ausgelaugt. Dieses Verfahren: Oxydiren und darauf folgendes Auslaugen, wird zwei- bis dreimal nacheinander ausgeführt. Früher schaffte man das Material zur Oxydation aus den Laugekästen in Gruben, jetzt arbeitet man rascher (in sechs bis acht Stunden statt in vier Wochen), allerdings auch nicht so ergiebig (es werden weniger Polysulfide gebildet), dadurch, dass man die Oxydation gleich in den Laugekästen vornimmt und durch Einpressen von heissen Kamingasen beschleunigt. Um bei der Abscheidung des Schwefels aus der Lauge jeden Verlust durch Entweichen von gasförmigen Schwefelverbindungen (Schwefligsäureanhydrid und Schwefelwasserstoff) zu vermeiden, wird die Zersetzung in zwei verschliessbaren, nebeneinanderstehenden Gefässen aus Gusseisen oder Stein vorgenommen. Man zersetzt zunächst Lauge in dem einen Gefässe (I) durch Salzsäure und leitet die dabei sich entwickelnden Gase durch ein Rohr in die im zweiten (II) befindliche, noch nicht zersetzte Lauge, welche dieselben absorbirt und mit ihnen in Reaction tritt. Nach Vollendung der Zersetzung im Gefäss I wird dasselbe entleert, mit neuer Lauge beschickt und darauf die Zersetzung im Gefäss II vorgenommen. Auch hier gestattet ein Rohr, die sich entwickeln-

den Gase in die frisch eingefüllte Lauge von I zu führen. Der Verlauf der Reactionen gestaltet sich folgendermassen: *)

Lasst man in eines der mit Lauge gefullten Gefasse Salzsaure eintreten, so wird unter Schwefelabscheidung zunachst Schwefelwasserstoff (aus den Polysulfiden), spater Schwefligsäureanhydrid (aus den Hyposulfiten) entwickelt; dieses letztere verwandelt die Polysulfide in dem zweiten Zersetzungsgefasse unter Schwefelabscheidung in Hyposulfite. Um die letzten Spuren von Schwefligsaureanhydrid auszutreiben, lasst man in die mit Salzsäure versetzte Lauge gegen Ende der Operation heissen Wasserdampf eintreten. Die Flüssigkeit aus dem ersten Zersetzungsgefasse wird darauf in ein grosseres Bassin abgezogen; sie besteht aus einer neutralen Calciumchloridlosung, in welcher ein feinkörniger, sich nach einiger Zeit gut absetzender Niederschlag von unreinem Schwefel suspendirt ist. Das Gefass wird mit neuen Mengen frischer Schwefellauge beschickt. Fügt man jetzt zu der im zweiten Gefasse befindlichen, bereits mit schwefliger Saure behandelten Lösung Salzsaure, so tritt, da die Polysulfide derselben durch Schwefligsaureanhydrid zersetzt sind, unter Schwefelabscheidung nur noch eine Entwickelung von Schwefligsaureanhydrid ein, welche aus der frischen Lauge im ersten Gefasse wiederum Schwefel abscheidet und die Polysulfide derselben in Hyposulfite verwandelt. Es kann daher überhaupt nur einmal, bei Beginn einer Operation eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff eintreten.

Um den so gewonnenen Schwefel von dem mit ihm vermengten Calciumsulfat, -chlorid und Arsensulfid (das letztere aus den Kiesen von der Schwefelsaurefabrikation herstammend) zu befreien, wird er mit Wasser gewaschen, darauf in Breiform unter Zusatz von etwas Kalkmilch mit Wasserdampf von $1\frac{3}{4}$ Atmosphären unter fortwahrendem Rühren behandelt. Dabei schmilzt der Schwefel und sammelt sich am Boden des Gefasses an. Das Calciumchlorid wird vom Wasser gelöst und etwa vorhandene freie Saure durch die Kalkmilch neutralisirt. Ein Theil der letzteren geht in Calciumsulfid über, verbindet sich in dieser Gestalt mit dem etwa vorhandenen Arsensulfid zu löslichem Calciumarsensulfid und veranlasst dadurch die Entfernung des ersteren. Das Calciumsulfat wird als feines Krystallmehl in der uber dem geschmolzenen Schwefel befindlichen wassrigen Lösung suspendirt. Man zieht den Schwefel ab und giesst ihn in Schalenformen.

Nach Mond, der bei der Ausbildung seines Verfahrens anfangs im Auftrage von Guckelberger arbeitete, werden die Rückstände unmittelbar nach der Beendigung des Auslaugens der Soda in den Laugekästen selbst, (deren Zahl daher verdreifacht werden muss) mittelst Luft, welche man unter

---

*) Im Auszuge aus Hofmann's Bericht über d. Entwickelung u. s. w.

$1^1/_2$—16 Cm. Wasserdruck durch sie hindurchpresst, oxydirt. Dabei erhitzen sich dieselben bis auf 94° C., entwickeln Wasserdämpfe und an ihrer Oberfläche erscheinen weisse, glänzende Flecken. An der Intensität, mit der diese Erscheinungen auftreten, wird die Vollendung der Reaction erkannt. Man laugt die Masse darauf methodisch aus und wiederholt den Doppelprocess: Oxydiren und Laugen je nach der Porosität des Materials drei- bis sechsmal.

Die Ausfallung der Schwefellauge mit Salzsaure wird in hölzernen, verschlossenen Bottichen, die mit Rührwerk versehen sind, in welche ein Rohr zur Einführung von Wasserdampf mündet und aus denen ein anderes Rohr die etwa entwickelten Gase ableitet, vorgenommen. Lasst man abwechselnd Salzsäure und Schwefellauge in dem richtigen Verhaltniss (s. o.) eintreten, so erfolgt die Zersetzung ohne jede Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid. Mond fasst die Umsetzung nach der Gleichung: $SO_2.O.SCa + 2CaS_x + 6HCl = 3CaCl_2 + 3H_2O + 2S + 2_x S$ auf und will daher den Zusatz von Schwefellauge so geregelt und (s. u.) beaufsichtigt haben, dass das Verhaltniss der im Bottich befindlichen Hyposulfite zu den in der Schwefellauge zugesetzten Polysulfiden 1 : 2 betrage.

Man lässt die Temperatur beim Ausfällen nicht unter 40° C. sinken, weil sich sonst der Schwefel nicht vollständig absetzt, und nicht über 60° C. steigen, um die Bildung von Calciumsulfat möglichst auszuschliessen. Der Schwefel wurde nach der ursprünglichen, kaum mehr beobachteten Vorschrift von Mond (man reinigt ihn jetzt allgemein nach Schaffner) ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen.

Schlammige Rückstände lassen sich nicht mit Vortheil unmittelbar nach dem Mond'schen Verfahren oxydiren. Es bilden sich dabei freie, die Oxydation hindernde Canäle; man oxydirt daher lieber in solchem Falle in Haufen.

Guckelberger verfährt wie Mond, oxydirt nur in Haufen und mischt die bei den verschiedenen Auslaugungen gewonnenen Flüssigkeiten in der Weise, dass Hyposulfite und Polysulfide in dem zur Umsetzung ohne Gasentwickelung richtigen Verhältniss vorhanden sind.

Das *Verfahren von P. W. Hofmann* verknüpft die Wiedergewinnung des Schwefels mit der Wiederbelebung der bei der Chlorkalkfabrikation bleibenden Manganlaugen (S. 391). Die in letzteren noch enthaltene freie Salzsäure, sowie das vorhandene Eisenchlorid bewirken die Abscheidung des Schwefels aus den Schwefellaugen. Diese letzteren fällen dabei zugleich das Mangan als Mangansulfür. Der Schwefel

des Mangansulfürs wird durch Rösten des letzteren vor Bleikammern zu gute gemacht. Aus den hierbei bleibenden Manganoxyden erzeugt man durch Erhitzung mit Natriumnitrat, gleichfalls vor den Bleikammern, an Mangansuperoxyd reiche Verbindungen unter Bildung von Untersalpetersäure welche die Oxydation des Schwefligsäureanhydrids bewirkt. [Häufig werden dabei noch eisenfreie Manganoxyde für die Glasfabrikation und Natriumsulfat, bezhgw. Calciumsulfat, welch letzteres zum Fällen der Masse in der Papierfabrikation geschätzt ist, gewonnen.] Das anscheinend verwickelte Verfahren ist keineswegs unvortheilhaft. Es findet sich z. B. in Dieuze (Lothringen) im Betrieb: (S. Einlage.)

Man mischt den Sodarückstand [1] mit dem [bei 4] gewonnenen Eisensulfid, weil dieses erfahrungsmässig die Oxydation beschleunigt. Die letztere wird in Haufen ausgeführt, sie dauert das erste Mal (Bildung von vorwiegend Polysulfiden) 6—7, das zweite und dritte Mal (Bildung von vorwiegend Sulfit und Hyposulfit) nur je 3 Tage. Das Auslaugen geschieht methodisch, man gewinnt eine Lösung von 14—16° B. — Auf jede Fällung (des Schwefels, des Eisensulfids, des Mangansulfids u. s. w.) folgt eine Klärung der Flüssigkeit. Um das beim Zusammentreten der Mangan- und Schwefellaugen möglicherweise im Anfange auftretende Schwefelwasserstoffgas unschädlich und nutzbar zu machen, lässt man die beiden Lösungen in einem kegelförmigen Gefässe zusammenfliessen, in dessen Spitze sich das etwa entwickelte Gas ansammelt. Es wird von hier auf einen Heerd geleitet, auf dem es zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt. Dieses Schwefligsäureanhydrid führt man (s. Tabelle) in einen mit „eaux jaunes sulfurées“ zu zwei Drittel angefüllten Bottich, in welchem die Umsetzung der Polysulfide mit Schwefligsäureanhydrid zu Schwefel und Hyposulfit stattfindet. Die beiden Röhren, welche die Manganlauge einerseits, die Schwefellauge andererseits in das kegelförmige Gefäss einführen, münden wenige Zoll über dem Boden desselben. Der Zufluss ist ein ununterbrochener, ebenso fliessen die Laugen fortwährend aus zwei der Spitze näher gelegenen Oeffnungen in den mit eingelegtem Siebdoppelboden versehenen Absatzbottich ab. Wurde zu viel Schwefellauge zugesetzt, so ist der abgeschiedene Schwefel durch Eisensulfid schwarz gefärbt. — Die Ausbeute an oxydationsfähigen Stickstoffsauerstoffverbindungen beim Glühen des, Mangansulfat enthaltenden, Rückstandes mit Natriumnitrat ist, wenn man, um die Zersetzung des Mangansuperoxyds zu vermeiden, bei niedriger Temperatur arbeitet (Richters), nur gering.

Die Verwendung der stets viel Salzsäure enthaltenden Manganlaugen an Stelle von Salzsäure findet auch in den anderen Verfahren, z. B. dem von Schaffner, bei hohem Preise der Salzsäure statt. In diesem Falle wird das Eisenchlorid in der Manganlauge vor Verwendung derselben erst durch Schwefellauge zu Chlorür reducirt.

Chemische Aufsicht. Betrieb. Der Gehalt der *Schwefel-*

laugen an Hyposulfit und Sulfit wird vor und nach dem Ausfällen der Sulfide mittelst Zinkacetat durch Titrirung mit Jod ermittelt. — Beim *Hofmann'schen Verfahren* erfährt man die Vollendung der Ausfällung des Eisens daran, dass im Filtrat durch gelbe Schwefellauge kein schwarzer Niederschlag (von Eisensulfür), sondern ein fleischrother (von Mangansulfür) erzeugt wird.

II. *Verarbeitung der Sodarückstände auf Natriumhyposulfit.*

Erzeugnisse und Verwendung. Unterschwefligsaures Natrium, Natriumhyposulfit $SO_2SNa.ONa$ s. Allgem. Theil d. Abschn.

Rohstoff. 1) Rückstand von der Sodafabrikation nach Le Blanc; 2) Natriumsulfat; häufig noch 3) Schwefligsäureanhydrid.

Fabrikation. Nach Schaffner werden an Calciumhyposulfit reiche Schwefellaugen unmittelbar mit der durch vorangehende Titrirung festgestellten Menge Binatriumsulfat umgesetzt: $SO_2.S.O\,Ca + SO_2(ONa)_2 = SO_2.SNa.ONa + SO_2.O_2Ca$. Man gewinnt das Salz aus der abgezogenen Lösung durch Eindampfen und Krystallisirenlassen. — Kopp verfährt ebenso, führt nur vor der Umsetzung mit Binatriumsulfat die in der Schwefellauge vorhandenen Polysulfide durch längere Berührung mit der Luft oder durch Behandlung mit Schwefligsäureanhydrid in Hyposulfite über.

Selten wird Natriumhyposulfit durch längeres Glühen von Natriumsulfat mit Holzkohlenpulver und Behandlung des Reactionsproductes mit Schwefligsäureanhydrid zur Umwandlung desselben in Hyposulfit dargestellt.

9) Verarbeitung von Chlorkalium bezghw. Kaliumsulfat auf Pottasche nach Le Blanc.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: 1) Pottasche, reinstes Product des Handels, mit 92—93 Proc. Kaliumcarbonat, 2—3 Proc. Natriumcarbonat, 2 Proc. Kaliumchlorid, 1—2 Proc. Kaliumsulfat (s. Allgem. Theil d. Abschn.); häufig (s. u.) 2) gelbes Blutlaugensalz (S. 120). **Nebenproducte** (die gleichen wie bei der Sodafabrikation nach

Le Blanc) schwefelreiche Rückstände, bei der Verwendung von Chlorkalium Salzsäure.

Rohstoffe. 1) Kaliumsulfat bezhgsw. Chlorkalium und Schwefelsäure, 2) Steinkohle, 3) Kreide.

Man nimmt am liebsten das aus der Verarbeitung der Schlempekohle stammende Chlorkalium, weil dasselbe 10—12 Proc. Sulfat enthalt und natronfrei ist. — Kohle und Kalk werden möglichst rein (sorgfaltiger als in der Sodafabrikation) gewahlt. Die Kohle reinigt man erforderlichenfalls durch Setzverfahren (S. 147), weil die durch die Bildung von unloslichen Kaliumverbindungen (aus den Verunreinigungen der Kohle) bedingten Verluste des grösseren Werthes des Kaliums wegen bedeutender sind als die von den entsprechenden Natriumverbindungen bei der Verarbeitung des Kochsalzes.

Fabrikation. Das Verfahren gleicht genau dem bei der Sodafabrikation nach Le Blanc in Capitel 1) u. 5) beschriebenen. Das Kaliumchlorid wird durch Schwefelsäure in derselben Weise wie dort in Sulfat und Salzsäure umgesetzt; das Sulfat führt man in einem Glühprocess mit Kohle und Calciumcarbonat in Kaliumcarbonat und Calciumsulfid über, laugt die Masse aus und gewinnt die Pottasche durch Eintrocknen der Lauge und Calciniren. Im Allgemeinen sind aber bei der Pottaschefabrikation die Temperaturen niedriger zu halten als dort, weil die Kaliumverbindungen flüchtiger sind als die des Natriums und weil der dadurch bedingte Verlust des grösseren Werthes des Kaliums wegen bedeutender ist. Eine Schwierigkeit liegt noch darin, dass man der Leichtlöslichkeit des Kaliumcarbonates wegen dasselbe nicht aussoggen und daher keine verunreinigenden Salze, z. B. Schwefelverbindungen, wie bei der Sodafabrikation in die Mutterlaugen drängen kann. Man hat diesen Uebelstand aber durch Carbonisirung der Laugen und damit Zerstörung jener Verbindungen beseitigt. — Bei der Verwendung stickstoffreicher Kohle (z. B. englischer) wird eine, den Betrieb früher erschwerende, jetzt aber die Nebengewinnung von gelbem Blutlaugensalz (1 Proc. der erzeugten Pottasche) gestattende Menge von Kaliumcyanid gebildet. Neben dem noch in der Lauge enthaltenen Kaliumsulfat scheidet sich beim Eindampfen der carbonisirten Lauge auf 50° B., bedingt durch den Eisengehalt der letzteren, gelbes Blutlaugensalz ab und kann durch Auslaugen mit heissem Wasser vom Kaliumsulfat getrennt und durch Eindampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren schön rein erhalten werden.

Die Nebenproducte, Salzsäure und calciumsulfidhaltige Abfälle, werden, wie im Cap. 2, 3, 4 u. 8 beschrieben, verarbeitet.

Chemische Aufsicht, s. Allgem. Theil d. Abschn. u. Cap. 5).

10) Fabrikation von Aetzkali.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Aetzkali, Kalihydrat, kaustisches Kali, Kaliumhydroxyd KOH, s. Allg. Th. d. Abschn. **Nebenproducte** (wie bei der Pottaschefabrikation).

Rohstoff. Kaliumsulfat, Kohle und Calciumcarbonat.

Fabrikation [analog der von Aetznatron]. Das Hydroxyd lässt sich wegen der grossen Löslichkeit von Pottasche nicht aus einer Mutterlauge der letzteren abscheiden. Man bildet daher bei der Reaction zwischen Kaliumsulfat, Kohle und Calciumcarbonat von vornherein nur Hydroxyd, indem man den Kohlezusatz erhöht [$SO_2(OK)_2 + 5C + CO.O_2Ca = K_2O + CaS + 6CO$], sofort mit Wasser von 50° C. auslaugt, die Lauge eindampft, von den sich dabei ausscheidenden Salzen (Sulfaten und Chloriden) befreit und zur Trockne bringt. [Man pflegt die dünnen Laugen bis auf 1,25 spec. Gewicht im Betriebsdampfkessel oder in offenen Pfannen einzudampfen. — Soll das Präparat chemisch rein werden, so verwendet man reinsten Rohstoff und nimmt die letzte Concentration in einer Silberschale vor.]

Selten wird Kaliumhydroxyd noch durch Umsetzung von Aschenlauge oder Pottaschenlösung mit Calciumcarbonat: $CO(OK)_2 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CO.O_2Ca$ dargestellt. Bei der Verwendung von Holzasche mischt man das Calciumcarbonat mit der Asche, benetzt die Masse und laugt sie nun im Aescher (S. 377), wie bei der Pottaschefabrikation aus. Dabei bleibt, wie dort, sog. Seifensiederasche (S. 375) im Rückstande. — Bei der Verwendung von Pottasche kocht man mit Kalkmilch, bis eine klare Probe keine Kohlensäure mehr enthält (in Berührung mit Säure nicht mehr braust).

Chemische Aufsicht. Der Gehalt des *Aetzkali* an Kaliumhydroxyd wird alkalimetrisch, wofern es sich in Lösung befindet (annähernd genau), aräometrisch ermittelt, s. Allgem. Theil d. Abschn.

β) Darstellung der Carbonate bezhgsw. Hydroxyde nach anderen Verfahren.

Die bemerkenswertheren von den zahlreichen in Vorschlag gebrachten Verfahren, die Carbonate auf anderem

Wege als nach Le Blanc darzustellen, schliessen sich entweder a) jenem Processe insoweit an, als sie α) die Bildung von Sulfat auf billigere Weise zu erreichen streben oder β) die Ueberführung des Sulfates in Carbonat ökonomischer zu machen suchen. Oder sie suchen b) die Verwandelung des Natriumchlorids in Natriumcarbonat auf eine von dem Le Blanc'schen Verfahren ganz abweichende Weise zu vollziehen. Von den letzteren hat gegenwärtig nur der sog. Ammoniakprocess Aussicht auf allgemeinen Erfolg.

a) Verfahren, welche sich dem von Le Blanc anschliessen.

α) *Solche, welche Natriumchlorid durch ein billigeres Mittel als Schwefelsäure in Sulfat zu verwandeln suchen.* Von diesen ist das, bei dem die Natriumchlorid und Magnesiumsulfat enthaltenden Mutterlaugen des Meerwassers und der Salinen, sowie die entsprechenden Mutterlaugensalze der Steinsalzbergwerke bei niedriger Temperatur umgesetzt werden: $2\,NaCl + SO_2 . O_2Mg = SO_2(ONa)_2 + MgCl_2$ nicht in einem der Nachfrage entsprechenden Umfange ausführbar. — Die grösste Bedeutung besitzt der von Hargreaves & Robinson erfundene Process, nach welchem bereits 8 Fabriken in England arbeiten. Derselbe besteht darin, das Natriumchlorid anstatt mit Schwefelsäure mit einem Gemenge von Schwefligsäureanhydrid, Luft und Wasserdampf bei Rothgluth zu behandeln $2\,NaCl + SO_2 + H_2O + O = SO_2(ONa)_2 + 2\,HCl$. (Ausführlich beschrieben S. 387.)

β) *Verfahren, welche eine ökonomischere Verwandlung des Sulfates in Carbonat erstreben.*

Der Kopp'sche Process (in einer Fabrik in Manchester im Betrieb) arbeitet wie der von Le Blanc. Er sucht nur eine bequemere Wiedergewinnung des Schwefels bei der Ueberführung des Sulfates in Carbonat durch Anwenduhg von Eisenoxyd an Stelle von Kalk zu erreichen. Es bildet sich dann beim Glühen des Sulfates mit Eisenoxyd hauptsächlich Eisensulfid, welches sofort wieder zur Erzeugung von Schwefligsäureanhydrid geröstet werden kann; dabei regenerirt man gleichzeitig Eisenoxyd: $3\,SO_2(ONa)_2 + 2\,Fe_2O_3 + 16\,C$ (im Sodaofen geglüht) $= Fe_4Na_6S_3 + 14\,CO + 2\,CO_2$. Die Eisennatriumschwefelverbindung absorbirt Sauerstoff aus der Luft und wird durch Kohlensäureanhydrid, mit dem man sie sattigt, umgesetzt: $Fe_4Na_6S_3 + 2\,O + 2\,CO_2 = 2\,CO(ONa)_2 + Fe_4Na_2S_3$ [nach Stromeyer findet die Sodabildung schon im I. Processe statt]. Bei dem nun folgenden methodischen Auslaugen (bei etwa 35° C.) bleibt das Natriumeisensulfid ($Fe_4Na_2S_3$) ungelöst. Es wird geröstet: $Fe_4Na_2S_3 + 14\,O$

salz auskrystallisirt. Dadurch geht ein Drittel Kochsalz beim Processe verloren. Ueberhaupt ist die genaue Erforschung der verschiedenen in Frage kommenden Loslichkeitsverhaltnisse für die Entwickelung desselben von grösster Bedeutung.

Die Ausführung ist nach den verschiedenen Patenten eine verschiedene. Solvay, der in Couillet im Hennegau jährlich 4000 T. darstellt, soll zunächst eine concentrirte, erforderlichenfalls durch systematisches Laugen von Steinsalz gewonnene, Natriumchloridlösung in einem cylindrischen Gefässe aus Eisenblech mit Ammoniakgas, welches durch einen eingelegten Siebboden in dasselbe eintritt, sattigen. Dabei wird das Volum der Lösung vergrössert, das spec. Gewicht herabgedrückt, eine Eigenschaft, die der Erfinder verwerthet, um eine Selbstregulirung des Zu- und Abflusses zu bewirken. Ueberhaupt benutzt er den Unterschied des spec. Gew. der communicirenden Lösungen zur Selbstregulirung ihrer Fortbewegung. Die Flüssigkeit gelangt, nachdem sie gekuhlt worden ist, [die Ammoniakabsorption hatte Temperaturerhohung bewirkt] in den Absorber, einen 11—16 M. hohen Cylinder von Eisenblech, der mit etwa 10 durchlöcherten Scheiben ausgesetzt ist. In diesem findet zunachst die Bildung von Monoammoncarbonat [das Kohlensaureanhydrid wird mit $1^1/_2$ bis 2 Atmospharendruck eingetrieben], dann auch die von Mononatriumcarbonat statt. Das letztere enthält etwa 6 Proc. Monoammoncarbonat und zwar um so weniger davon, je mehr Natriumchlorid vorhanden ist, weshalb man stets einen Ueberschuss von letzterem nimmt. In Lösung sind ungefähr 12 Proc. Natriumchlorid. Etwa alle 30 Minuten ist diese Umsetzung vollendet. Das Mononatriumcarbonat wird auf einem Vacuumfilter gesammelt, ein wenig gewaschen, darauf in einem Cylinder oder Kessel, in dem das Salz auf mit Dampf oder direct geheizten Platten durch ein Rührwerk (Schabemesser) fortwährend bewegt wird, zugleich getrocknet und in Binatriumcarbonat (Soda) verwandelt. Das entweichende Kohlensäureanhydrid saugt man mittelst einer Luftpumpe fort, befreit es durch Waschen von Ammoniak und presst es wieder in den Absorber. — Die Production von 5 T. 90procentiger Soda erfordert 10 T. Kochsalz, 10 T. Steinkohle, 250 Kg. Salmiak (zur Deckung des Verlustes bei der Fabrikation), 7,5 T. Kalkstein, [eine kleine Menge Schwefelsaure von 50° B., um das Ammoniak der Feuergase, (welche die Ammoniaklösung berührt haben), zurückzuhalten]. — Die Productionskosten stellen sich so etwa auf 9 M. gegenüber einem Verkaufspreise von 12—18 M.

Ammoniak-Soda-(Alkohol-)Process. H. de Grousseliers vollzieht den Ammoniak-Sodaprocess [dann auch für die Darstellung von Pottasche aus Kaliumchlorid verwendbar] nicht in wässriger, sondern in weingeistiger Lösung, weil die Natrium- und Kaliumcarbonate in derselben schwer löslich, Ammoniak und Kohlensäureanhydrid dagegen leicht, Salmiak ziemlich leicht löslich sind:

Weingeist von 0,95 Volumgewicht löst Mononatriumcarbonat, $CO.ONa.OH$ und Bikaliumcarbonat, $CO(OKa)_2$ schwer, Binatrium-

carbonat $CO(ONa)_2$ und Monokaliumcarbonat $CO.OK.OH$ etwas leichter. Weingeist von 0,94 Volgew. löst die ersteren beiden Salze nur spurenweise, die letzteren beiden schwer. Im Weingeist von 0,90 Volgew. sind alle 4 unlöslich. Beim Zusammentreffen der zur Reaction erforderlichen Verbindungen (s. o.) wird daher ein Carbonat des Natriums bezhgsw. des Kaliums niedergeschlagen, während Salmiak gelöst bleibt. Die Umsetzung vollzieht sich um so vollständiger, je stärker der Weingeist ist. Man kann als solchen die billigen Vor- und Nachlaufalkohole benutzen. — Die praktische Ausführung des Verfahrens ist durch die von W. Siemens dazu construirten continuirlich arbeitenden Apparate*) ermöglicht: In dem cylinderförmigen Umsetzungsapparat wird durch eine mechanische Vorrichtung fortwährend gemahlenes Steinsalz eingeführt. Durch denselben fliesst Weingeist von ungefähr 35 Proc. Gehalt und zugleich strömt gasförmiges Ammoniak und Kohlensäureanhydrid ein. Die Zersetzung geht, indem man sie durch mechanisches Rühren unterstützt, sehr schnell vor sich. Eine im Innern des Apparates befindliche einfache Vorrichtung benutzt das geringe Volgew. des gebildeten Mononatriumcarbonats, um es von dem noch unveränderten Steinsalze zu trennen. Der Weingeist, welcher sich mit Ammonchlorid gesättigt hat, verlässt den Umsetzungsapparat und fliesst in den gleichfalls continuirlich wirkenden Regenerator, wo er mit Kalk unter Erhitzung behandelt wird, und sofort wieder reinen Weingeist und Ammoniakgas liefert. Hierdurch wird die zum Betriebe erforderliche Menge dieser beiden Stoffe eine sehr geringe und ebenso ist in Folge des Umstandes, dass alle Operationen in geschlossenen Gefässen vor sich gehen, der Verlust an Weingeist so klein, dass er für 50 Kg. Soda noch nicht $^1/_2$ Proc. beträgt. Das Mononatriumcarbonat wird in eine continuirlich wirkende Presse geschafft, wo es von dem grössten Theil der anhaftenden Flüssigkeit befreit und zugleich gewaschen wird. Alsdann geht dasselbe in einen Erhitzungsapparat und verlässt diesen als fertiges Product. — Die im Verhältniss zu ihrer Leistungsfähigkeit geringe Grösse der Apparate, die Ersparung fast jeder Handarbeit, der Minderverbrauch an Ammoniak dem Solvay'schen Verfahren gegenüber, die sehr bequeme Art der Wiedergewinnung des Alkohols und Ammoniaks und endlich die anscheinend glückliche Ueberwindung der mechanischen Schwierigkeiten berechtigten zu der bislang aber noch nicht erfüllten Erwartung, dass das Verfahren in der Praxis allgemein angenommen werde.

Nach *Weldon* wird ein Gemenge von Kochsalz und Magnesia oder Magnesiumcarbonat unter Druck mit wenig Wasser und Kohlensäureanhydrid behandelt: $2\,NaCl + MgO + 2CO_2 + H_2O = 2CO.OH.ONa + MgCl_2$. Das Mononatriumcarbonat führt man durch Erhitzen in Binatriumcarbonat (Soda), das Magnesiumchlorid in Magnesia und Salzsäure (s. o.) über. [Das Verfahren ist bislang noch nicht in der Praxis ausgeführt].

---

*) Im Auszuge aus Hofmann's Ber. über d. Entwickelung der chem. Industrie u. s. w.

Durch *Erhitzung von Kochsalz mit Kieselerde und überhitztem Wasserdampf* wird das erstere in Natriumsilicat übergeführt, welches sich a) durch Reaction mit Calciumcarbonat (Kreide) oder b) durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die Lösung in Carbonat verwandeln lässt: a) $SiO(ONa)_2 + CO.O_2Ca = CO(ONa)_2 + SiO.O_2Ca$. b) $SiO(ONa)_2 + CO_2 = CO(ONa)_2 + SiO_2$.

Ein Gemenge von *Kochsalz und Chromoxyd* wird bei Rothgluth durch überhitzten Wasserdampf zersetzt: $2NaCl + Cr_2O_3 + H_2O + 3O = (CrO_2)_2O(ONa)_2 + 2HCl$. Erhitzt man das Pyrochromat $(CrO_2)_2O(ONa)_2$ von neuem mit Kohle auf Rothgluth, so vollzieht sich die Umsetzung: $(CrO_2)_2O(ONa)_2 + 2C = CO(ONa)_2 + Cr_2O_3 + CO$ oder $2(CrO_2)_2O(ONa)_2 + 3C = 2CO(ONa)_2 + 2Cr_2O_3 + CO_2$. Die Soda wird ausgelaugt und das Chromoxyd neu benutzt.

Auch *Bleioxyd* ist zur Umwandelung: $2NaCl + PbO = Na_2O + PbCl_2$ verwandt worden.

b) Ueberführung von Natriumnitrat in Kaliumnitrat.

Gewinnung von Kaliumsalpeter aus Chilisalpeter.

Durch die seit dem Krimkriege gesteigerte Nachfrage nach Salpeter, welcher die Menge des aus Indien eingeführten und des in Plantagen gewonnenen nicht mehr zu genügen vermochte, sind die Verfahren, denselben durch Umsetzung zwischen dem massenweis und billig zu habenden Natriumnitrat und Kaliumsalzen darzustellen, von Nöllner, Grüneberg und Wöllner in solcher Vollendung ausgebildet worden, dass die Gewinnung von Plantagensalpeter in Deutschland, England und Frankreich ganz verdrängt, die Einfuhr von Indien eingeschränkt worden ist.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Kaliumsalpeter, Conversionssalpeter, Kaliumnitrat $NO_2.OK$. **Nebenproduct:** Kochsalz (s. Allgem. Th. d. Abschn.)

Rohstoff. 1) Chilisalpeter (s. S. 361). 2) Kaliumverbindungen, meist Kaliumchlorid (seltener Pottasche oder Kaliumhydroxyd).

Fabrikation. Uebersicht. Natriumnitrat und Kaliumchlorid reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander, wohl aber in der Siedhitze: $NO_2.ONa + KCl = NO_2.OK + NaCl$. Dabei kommen die (S. 364) entwickelten Löslichkeitsverhältnisse zwischen Salpeter und Kochsalz in Betracht. Das Natriumchlorid scheidet sich beim Eindampfen aus und wird beseitigt, aus der erkalteten Lauge krystallisirt der Salpeter. Er wird durch Waschen von anhaftendem Kochsalz befreit, gerade so, wie man von diesem in gleicher Weise den ihm anhaftenden Salpeter gewinnt.

Ein kleiner Ueberschuss von Salpeter befördert die Zersetzung. Die letztere verläuft mit Kaliumchlorid vollständiger als mit irgend einem anderen Kaliumsalze, und ist zugleich die billigste.

Ausführung. In Simmering bei Wien, ähnlich in russischen und französischen Fabriken löst man die beiden Salze (das Chlorkalium in nicht unter 80procentiger, den Salpeter in nicht unter 95procentiger Waare) in der vom letzten Process gebliebenen Mutterlauge. Man fügt zu der letzteren vor dem Eintragen der beiden Salzmengen eine Lösung von Natriumnitrat, welche durch systematisches Auslaugen der entleerten Salpetersäcke gewonnen wurde und kocht die Lauge, um aus ihr das gebildete Kochsalz auszuscheiden, gleich darauf auf 1,53 spec. Gew. ein.

Die Zersetzungsgefässe bestehen aus runden, schmiedeeisernen Kesseln, welche mit mechanischem Rührwerk und mit einer Dampfschlange versehen sind. Nach halbstündigem Kochen ist die Zersetzung vollendet. Die Flüssigkeit gelangt in schmiedeeiserne $2^1/_2$ M. im Quadrat weite, 1,6 M. hohe, mit eingelegtem Siebdoppelboden (über welchen Leinwand gespannt ist) versehene Salzfiltrirapparate. Nach 2—3 Stunden wird die vom Kochsalz so getrennte 1,63 spec. Gew. haltende, 95° C. warme Lauge in die Krystallisirgefässe abgezogen und in diesen durch mechanische Rührwerke der Salpeter mehlförmig abgeschieden. Er enthält noch 7—9 Proc. Natriumchlorid, 0,5—0,7 Proc. Magnesiumchlorid und wird daher mit reiner Decklauge gewaschen. Bei einem Gehalte von 0,8—2 Proc. Natriumchlorid muss man ihn durch Umkrystallisation aus Decklauge von reinem Salpeter raffiniren oder mit Wasser waschen. Zur Complementirung einer aus den Eisengefässen herrührenden gelblichen Färbung bleicht man ihn mit etwas Ultramarin, worauf er getrocknet wird. — Das abgeschiedene Kochsalz, welches noch 10—20 Proc. Salpeter enthält, wird nacheinander mit Mutterlauge, dann mit schwacher Lauge, zuletzt mit Wasser (stets heiss) behandelt und dadurch auf einen Gehalt von nur 0,6—0,9 Proc. Salpeter gebracht. Die Mutterlauge pumpt man in das durch abfallenden Dampf stets geheitzte Reservoir, um es von neuem als Umsetzungsmittel zu benutzen. — [Eine Lauge, durch welche 5000 T. hindurchgegangen waren, enthielt 27 Proc. Kaliumnitrat, 20 Proc. Natriumchlorid, 8 Proc. Natriumnitrat, 1 Proc. Binatriumsulfat, 4 Proc. Magnesiumchlorid.]

In England werden entweder äquivalente Mengen der beiden Salze in Wasser gelöst, worauf man die Lösung durch direct eingeleiteten Dampf zum Sieden erhitzt. Dann scheidet man aus der geklärten Lauge den Salpeter durch Rühren als feines Krystallmehl ab, wascht dieses an feinen Gehalt von 0,01 Proc. Natriumchlorid mit Wasser, schleudert es in Centrifugen und macht es trocken. Aus den Mutterlaugen wird durch Soggen der grösste Theil des Natriumchlorids

gewonnen. Beim Erkalten scheidet sich dann wieder Salpeter ab. — Oder man stellt eine Kaliumchloridlösung von 1,200—1,210 Volgew. dar, löst darin die äquivalente Menge Chilisalpeter auf und dampft die Lauge unter fortwährendem Aussoggen des sich ausscheidenden Natriumchlorids auf 1,500 Volgew. ein. Das nun noch niederfallende Natriumchlorid reisst allen Schmutz mit nieder. Aus der Lauge wird der Salpeter durch Rühren mehlförmig abgeschieden und wie das vorhin ausgefischte Kochsalz gewaschen.

Man hat auch die Salze mit einer, zur vollständigen Lösung unzureichenden, Menge Mutterlauge behandelt. Durch mehrstündige Erwärmung unter anhaltendem Rühren gelingt es so eine Flüssigkeit zu gewinnen, welche die ganze Menge des Kaliumnitrats gelöst, fast alles Kochsalz ungelöst enthält. Man verfährt mit ihr so wie bei den anderen Methoden. Die Mutterlauge wird zu neuen Umsetzungen benutzt.

Andere Verfahrungsarten. Ursprünglich (1853) wurde Kaliumhydroxyd mit Natriumnitrat in Reaction gesetzt: $NO_2 . ONa + KaOH = NO_2 . OK + NaOH$. Der Salpeter krystallisirte aus, man verarbeitete die Lauge auf Natriumhydroxyd. Dann verwandte man Pottasche. Kaliumcarbonat setzt sich bei Siedetemperatur mit dem Salpeter in gewünschter Weise um: $2 NO_2 . ONa + CO(OKa)_2 = 2 NO_2 . OK + CO(ONa)_2$. Das wasserfrei sich abscheidende Binatriumcarbonat (Soda) wurde ausgesoggt, aus der im Zersetzungsgefässe bleibenden Lauge krystallisirte dann beim Erkalten der Salpeter. Jedes der beiden Producte befreite man durch Waschen bezhgsw. Auskochen von den ihm anhaftenden Mengen des anderen. Die Pottasche wurde häufig in Gestalt der aus Schlempekohle (s. d.) gewonnenen verwandt, weil dieselbe [was für viele Verwendungen unbequem, für diese gleichgültig war] Soda enthielt. In gleicher Weise ist die Lauge von Seepflanzenasche (s. d.) benutzt worden. Es schied sich dann neben der Soda viel Kochsalz aus.

Nach Scherf soll in Amerika wegen des hohen Salzzolles und des hohen Preises der Salzsäure das Natriumnitrat zunächst durch Baryumchlorid in Baryumnitrat übergeführt werden: $2 NO_2 . ONa + BaCl_2 = (NO_2 . O)_2 Ba + 2 NaCl$. Das Baryumnitrat wird darauf mittelst Kaliumsulfat in Kaliumnitrat und Baryumsulfat (Barytweiss, Blanc fixe), welches man auf diese Weise als Nebenproduct gewinnt, zerlegt: $(NO_2 . O)_2 Ba + SO_2(OKa)_2 = 2 NO_2 . OKa + SO_2 . O_2 . Ba$. — Nach Delafield zersetzt man eine siedende Lösung von Bleinitrat mit Kaliumcarbonat: $(NO_2 . O)_2 Pb + CO_2(OKa)_2 = 2 NO_2 . OK + CO . O_2 Pb$. Salpeter geht in Lösung, Bleicarbonat, welches als Bleiweiss verwandt werden kann, fällt nieder. [Nicht allgemein eingeführt.]

Chemische Aufsicht. Producte s. Allgem. Theil d. Abschn. **Betrieb.** Zur Erreichung des richtigen Verhältnisses zwischen Kaliumchlorid und Natriumnitrat wird der Gehalt des Chlorkaliums und Chilisalpeters in bekannter Weise festgestellt.

X. Verarbeitung thonerdehaltiger Rohstoffe.

(Gewinnung von Alaun und Aluminiumpräparaten.)

Allgemeines.

Erzeugnisse. 1) Alaun, Kaliumalaun, Aluminiumkaliumsulfat: $(SO_2 . O_2)_3 Al_2$, $SO_2(OK)_2$, $24 H_2O$ oder $(SO_2 . O_2)_2 Al . K, 12 H_2O$. Derselbe kommt in grösster Menge von allen Alluminiumpräparaten a) (meistens) als Krystallmehl, b) in Gestalt der bekannten Octaëder, c) in Würfeln krystallisirt (in dem aus Italien kommenden römischen Alaun) in den Handel. Der römische, durch anhaftendes Eisenoxyd etwas röthlich gefärbte Alaun ist das reinste Präparat, [2) Neutraler Alaun $(SO_2 . O_2)_3 Al_2$, $SO_2(OK)_2$, $Al_2(OH)_6$ ein weisses Pulver, 3) gebrannter Alaun $(SO_2)_3 O_6 Al_2$, $SO_2(OK)_2$, eine weisse, poröse, zerreibliche Masse]. 4) Ammonalaun $(SO_2 . O_2)_2 Al . NH_4, 12 H_2O$ kommt in Mehlform (meistens) oder in Octaëdern in den Handel, 5) concentrirter Alaun, schwefelsaure Thonerde, Aluminiumsulfat $(SO_2)_3 O_6 Al_2, 18 H_2O$ platte, viereckige, schwach durchscheinende Tafeln, von weisser, porzellanartiger Farbe, die sich mit dem Messer schneiden lassen und in Wasser leicht löslich sind. Er enthält meist einige Procente Schwefelsäure und Wasser zuviel und ist mit Eisen, Natriumsulfat u. A. verunreinigt. 6) Natriumaluminat, Thonerdenatron $Al(ONa)_3$, oder Al_2O_3, $3 Na_2O$, ein weisses, mit einem Stich ins grünlichgelbe, trocken anzufühlendes Pulver mit 48 Proc. Thonerde, 44 Proc. Natriumoxyd, 8 Proc. Natriumchlorid und -sulfat. [Die Formel erfordert 52,79 Proc. Thonerde und 47,20 Proc. Natron.] Es ist häufig noch durch Kieselsäure und Kohlensäure verunreinigt, wird von kaltem und warmem Wasser gleich leicht gelöst und durch Kohlensäureanhydrid, welches es neben Wasser aus der Luft absor-

birt, zersetzt. In Folge dessen scheidet sich beim Auflösen von Natriumaluminat im Wasser Thonerde ab.

Aluminiumhyposulfit, Aluminiumhypochlorid, Aluminiumsulfit, Aluminiumoxalat, Aluminiumchlorid (unter dem Namen Chloralaun) in Form von Pulver und von Losung, Aluminiumacetat (eine gummiartige, zerfliessliche Masse) werden, die letztgenannte in ausgedehnter Weise, verwandt, aber nicht im Grossbetriebe und nicht nach Methoden dargestellt, welche von den im wissenschaftlichen Laboratorium benutzten abweichen.

Verwendung. Alle diese Verbindungen fabricirt man nur, um die Thonerde in einer für den Gebrauch geeigneten Form: löslich, rein, einen bestimmten Gehalt verbürgend, zu liefern. — Die Thonerde besitzt eine grosse Anziehungskraft zu Farbstoffen, wodurch sie die Möglichkeit gewährt, lösliche Farbstoffe aus Lösungen derselben (Farbenbrühen) in fester, unlöslicher Form (Lackfarben) niederzuschlagen. Diese Anziehungskraft, verbunden mit der andern zur Gespinnstfaser bedingen die wichtigste Verwendung derselben als Befestigungs- und Bindemittel (Beize, Mordant) in der Zeugfärberei und -druckerei zwischen solchen Farbstoffen und solchen Faserstoffen, welche an sich keine oder nur eine geringe Anziehung zu einander besitzen. [Für die meisten Fälle ist dabei die Gegenwart von Eisen höchst schädlich.]

Beim „Ansieden" mit Alaun scheidet sich in der Wolle Thonerdehydroxyd ab. Die Einwirkung wird verstarkt durch Erhöhung der Temperatur und Verlangerung der Zeit, aber auffallender Weise geschwacht durch Vergrosserung des Alaunzusatzes über eine bestimmte Grenze, hin [10 Proc. (von der Wolle) Alaun in fünfhundertfacher Verdünnung].

Auf einer ähnlichen Anziehungskraft der Thonerde für die thierische Hautfaser beruht ihre Verwendung in der Weiss- oder Alaungerberei. Sie haftet fest auf der Haut und schützt dieselbe gegen Fäulniss. — In Gestalt einer Harzsäureverbindung (Harzthonerdeseife), zwischen den Papierfasern erzeugt, macht sie diese (wie Leim) undurchschlagend. — Thonerde als solche oder als eine basische Verbindung in trüben Flüssigkeiten ausgeschieden, reisst beim Niederfallen die trübenden Theilchen mit nieder und wirkt dadurch als Klärungs- und Läuterungsmittel (für Wasser, flüssiges Fett u. A.) — Sie wird ferner zum Conserviren und Härtermachen (Härten) von Gyps und von Sandsteinen verwandt. [Im ersten Falle soll nach neueren Untersuchungen

nicht die Thonerde, sondern die in den Thonerdeverbindungen, namentlich dem Alaun enthaltene Schwefelsäure, dadurch, dass sie das im Gyps enthaltene Calciumcarbonat neutralisirt, wirksam werden.] — Thonerdelösungen machen Gegenstände, welche mit ihnen getränkt sind, schwer verbrennlich und schützen sie vor Fäulniss.

Die Eigenschaft des Alaunmehls, dem Weizenmehl sehr ähnlich (weiss, weich, locker), dabei schwerer zu sein und dem aus einem solchen Gemisch gebackenen Brot ein schönes Aussehen zu verleihen, hat besonders in England, Frankreich und in den Niederlanden die Verfälschung des Mehles mit Alaun veranlasst. [Dieselbe ist leicht daran zu erkennen, dass eine, kurze Zeit in eine Mischung von Blauholztinctur und Ammoncarbonat gelegte Probe solchen Brotes beim Trocknen violett bis blau wird.]

Ein auf die relative Schwerlöslichkeit des Kalium- und Ammonalauns gegründetes Verfahren, aus dem die Alkalisalze enthaltenden Rübenzuckersyrup diese durch Aluminiumsulfat abzuscheiden, ist bisher nur vorgeschlagen worden.

Von den obengenannten Thonerdeverbindungen sind der **Kalium-** und der gleichartig wirkende **Ammonalaun** die geeignetsten Träger der Thonerde, weil sie sich leicht umkrystallisiren und daher leicht in die Form einer reinen, unveränderlichen Verbindung von stets gleichbleibendem Gehalt bringen lassen. — Da, wo der Einfluss der sauren Reaction des gewöhnlichen Alauns in der Färberei und Druckerei schädlich ist, benutzt man den neutralen. — Die Verwendung von Kalium- oder Ammonalaun und damit die Fabrikation des einen oder anderen hängt von dem jedesmaligen Preise der zur Darstellung erforderlichen Kalium- und Ammonsalze ab. Vor der Auffindung der Stassfurter Salzlager wurde in Deutschland mehr Ammonalaun fabricirt, als gegenwärtig. In England geschieht dies noch. — Weil Kalium- und Ammonalaun sehr kostspielige Träger der Thonerde sind, da in ihnen das werthvolle Kalium bezhgsw. Ammon bei der Verwendung verloren gehen, da ferner dem Natriumalaun die wichtige Eigenschaft der Kalium- und Ammonverbindung (Leichtkrystallisirbarkeit) fehlt, so hat man versucht, jene durch das billigere **Aluminiumsulfat** und **Natriumaluminat** zu ersetzen. Eines dieser beiden Erzeugnisse wird bei der Fabrikation stets als erstes Rohproduct, aus dem man dann weiter Alaun bildet, gewonnen. Sie sind, weil sie die werthvollen Eigenschaften der Alaune nicht besitzen, nicht leicht krystallisirbar sind, daher leicht fremde

Bestandtheile enthalten, nicht im Stande gewesen, den Alaun zu verdrängen, wohl aber haben sie ihn in einzelnen Zweigen der weniger feinen Zeugfärberei und Druckerei, das Natriumaluminat hat ihn auch in der Fabrikation der Lackfarben ersetzt. [Die mit Natriumaluminat dargestellten Zeug- wie Lackfarben sind häufig von den mit Alaun erhaltenen verschieden; man kann aber dadurch dieselbe Nuance erzielen, dass man das Natriumaluminat in saurer Lösung verwendet.] Sie werden in grossem Umfange auch in der Papierfabrikation (zum Füllen der Papiermasse), das erstere noch zur Darstellung von Milchglas benutzt.

Für den Fall, dass die Anwendung einer sehr leicht zersetzlichen Thonerdeverbindung beim Färben und Drucken der Zeuge erforderlich ist, benutzt man Aluminiumacetat. Dasselbe wird nicht im Grossen, sondern am Orte des Verbrauchs bereitet. Meistens stellt man nicht die reine Verbindung (durch Reaction zwischen Aluminiumsulfat, Blei-, Calcium- oder Natriumacetat), sondern ein Gemisch von Alaun, Kaliumacetat und Kaliumsulfat (Rothbeize) durch Reaction zwischen Alaun und einem der Acetate dar. Am ökonomischsten wird es durch Auflösen der in der Kryolithindustrie als Uebergangsproduct gewonnenen Thonerde in Essigsäure (s. u.) bereitet. [Man benutzt es auch zum Wasserdichtmachen von Geweben.] — Nach Wagner würde in der Färberei und Druckerei Aethylamin ein sehr geeigneter Träger der Thonerde sein, da es dieselbe leicht löst und unter Zurücklassung von Thonerde rasch verdunstet.

Aluminiumhyposulfit wird als Beize, Aluminiumhypochlorid zum Bleichen (Wilson's Bleichflüssigkeit) benutzt, Aluminiumsulfit ist in der Zuckerfabrikation (zum Läutern des Rübensaftes), Aluminiumchlorid (Chloralum, Chloralumm) zum Desinficiren, Aluminiumoxalat zum Conserviren der Steine in Vorschlag gebracht. **Statistik.** Die jährliche Production von Alaun und Aluminiumpräparaten beträgt etwa 10000 T. Davon liefert Preussen ein Drittel, das übrige Deutschland ein Zwanzigstel.

Rohstoff. I. Gruppe. Das Material enthält ausser der Thonerde noch die beiden anderen zur Alaunbildung erforderlichen Bestandtheile: Schwefelsäure und Kalium: Alaunstein (Alunit), im krystallisirten Zustande $SO_2(OK)_2$, $(SO_2)_3O_6Al_2$, $2Al_2(OH)_6$ und einige Alaunschiefer (s. u.). [Natürlicher Alaun (Federalaun) findet sich nicht in einer die Gewinnung lohnenden Menge.] — II. Gruppe. Das Material enthält neben der Thonerde nur Schwefelsäure bezhgsw. die zur leichten Bildung derselben erforderlichen Elemente: die meisten Alaunschiefer und Alaunerde (mit fein vertheiltem Schwefelkies und Bitumen oder Kohle

durchsetzter Thon). [III. Gruppe. Das Material enthält neben der Thonerde nur Kalium für die Alaunfabrikation: Feldspath (Orthoklas: $Si_3O_7K_2 . Si_3O_9Al_2$).] IV. Gruppe. Das Material bietet nur Thonerde: Kaolin, Pfeifenthon (Aluminiumsilicat), Kryolith (Aluminiumnatriumfluorid), Bauxit (eisenoxydhaltiges Thonerdehydroxyd), [beim Entphosphorn von Eisenerzen erhaltene Phosphate, vorschlagsweise Hochofenschlacken und natürliche Phosphate.]

Fabrikation. Man stellt aus Gruppe I gleich Alaun, aus Gruppe II zunächst Aluminiumsulfat, aus Gruppe IV zuerst gleichfalls Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat dar. Sollen die beiden letztern nicht Endproducte sein, so wird aus der wässrigen Lösung von Aluminiumsulfat durch Kaliumsulfat, oder wofern ein leichter als Aluminiumsulfat zersetzbares schwefelsaures Salz (z. B. Ferrosulfat) zugegen ist, durch das billigere Kaliumchlorid Alaun gefällt. Natriumaluminat zerlegt man durch Kohlensäureanhydrid in Soda und Aluminiumhydroxyd, löst letzteres in Schwefelsäure und verfährt mit dem Aluminiumsulfat wie oben.

Der sog. neutrale Alaun: $(SO_2O_2)_2O\,Al_2 . SO_2(OK)_2$ wird durch Versetzen einer Lösung von gewöhnlichem Alaun mit Thonerdelösung, Alkalicarbonat oder Kalk erhalten. — Gebrannten Alaun $(SO_2O_2)_3Al_2, SO_2(OK)_2$ stellt man durch Erhitzen des gewöhnlichen Alaun, nicht ganz bis zum Glühen, dar.

Die Verarbeitung des Alunits besteht einfach im Erhitzen und darauf folgenden Verwitternlassen desselben, wodurch er in löslichen Alaun und unlösliche Thonerde zerlegt wird. Durch Auslaugen des geglühten Productes, Eindampfen und Krystallisirenlassen der Lauge wird der Alaun gewonnen. — Die Verarbeitung des Alaunschiefers und der Alaunerde beginnt mit dem Rösten und Verwitternlassen derselben. Dadurch wird der darin enthaltene, freie und an Eisen gebundene Schwefel in Schwefelsäure übergeführt. Die freie, sowie die durch Bildung von immer basischeren Eisensulfaten (durch die Oxydation) freiwerdende Schwefelsäure zersetzen den Thon und bilden Aluminiumsulfat, welches man durch Auslaugen gewinnt. Daneben werden je nach dem Reichthum des Rohstoffs an Schwefelkies grössere oder geringere Mengen von Eisenvitriol erhalten, ja die Gewinnung dieses letzteren kann unter Umständen zur Hauptsache werden. In einem solchen Falle (in Böhmen) benutzt man die letzte Mutterlauge (nach dem Eintrocknen: Vitriolstein) um daraus Vitriolöl, rauchende Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure $(SO_2)_2O(OH)_2$ darzustellen. Die Gewinnung dieser ist daher ein Theil der Alaunschieferindustrie. — Thon wird meistens mit Schwefelsäure aufgeschlossen und das Aluminiumsulfat wie oben verarbeitet. — Bauxit

glüht man mit Soda, und erhält dadurch ein mittelst Wasser ausziehbares Natriumaluminat. — Kryolith wird durch Kalk bei hoher Temperatur in lösliches Natriumaluminat und unlösliches Calciumfluorid zersetzt.

Statistik. Wegen der Umständlichkeit des Verfahrens wird Feldspath nicht mehr verarbeitet, die Alunitindustrie ist eine, durch die geringe Menge von vorhandenem Rohstoff, beschränkte. Die grösste Ausdehnung besitzt die Verarbeitung des Alaunschiefers und der Alaunerde. Der auf Thon gegründete Betrieb wird mehr und mehr verdrängt durch die Bauxit- und Kryolithindustrie, weil diese Stoffe leichter zu verarbeiten sind und zum Theil werthvolle Nebenproducte (z. B. Kryolith, Soda) zu gewinnen gestatten. Sie erlauben, gegenüber der Alaunschiefer- und Alaunerdeindustrie eine einfachere und ununterbrochene Verarbeitung (weniger Räumlichkeit, weniger Feuermaterial). [Beim Entphosphorn von Eisenerzen und aus Phosphaten (s. d.) werden Aluminiumpräparate nur als Nebenproducte gewonnen.]

Chemische Aufsicht. Product. Vorhandene freie Säure der *Aluminiumpräparate* färbt Blauholztinctur schwach gelb, während die letztere durch neutrale Salze (Alaun wie Aluminiumsulfat) tief violettroth wird; freie Säure entfärbt ebenfalls blasses, ungeleimtes Ultramarinpapier. — Zur Bestimmung des Gehaltes daran wird die zu untersuchende Probe Alaun oder Aluminiumpräparat in Wasser gelöst, die Lösung mit Blauholztinctur gefärbt und mit Normalnatriumhydroxydlösung bis zum Erscheinen der violettrothen Färbung titrirt. — Die Prüfung auf andere Verunreinigungen geschieht in bekannter Weise.

1) Verarbeitung des Alaunsteins.

Erzeugnisse und Verwendung. Römischer und ungarischer Alaun $(SO_2 . O_2)_2AlK, 12H_2O$. Der römische Alaun kommt in grossen Octaëdern, die Ecken durch die Würfelflächen abgestumpft (daher der Name cubischer Alaun), die Octaëderfläche glatt, die Würfelfläche angefressen, durch etwas mechanisch eingeschlossenes Eisenoxyd, [welches beim Umkrystallisiren als Schlamm zurückbleibt], schwach rosenroth gefärbt in den Handel. Er ist wegen seiner Reinheit von Eisen sehr gesucht. — Der ungarische Alaun wird in Gestalt kleiner mit Gries gemengter Stücke geliefert. [In Oestreich begehrt man grosse Krystalle, in Frankreich und England mehr Mehlform.] S. allgem. Theil d. Abschn.

Nebenproducte. Der Laugerückstand (Pozzolane) bildet nach langem Lagern ein ausgezeichnetes Material für die

Cementfabrikation. **Statistik.** Production 1872/73 in Montioni 9,6 T. Alaun.

Rohstoff. Alaunstein, Alunit, eine, theils weisse, theils durch Eisen und Mangan bandartig und mannigfaltig gefärbte, vielfach von Quarzadern durchzogene Masse, $SO_2(OK)_2$, $(SO_2.O_2)_3Al_2 . 2Al_2(OH)_6$. Er findet sich in vulkanischen Gegenden, namentlich in Italien: Tolfa bei Civita-Vecchia und Montioni bei Massa maritima; in Ungarn: Munkácz, Muzsaly, Jokay [auf Inseln des griechischen Archipels, in der Auvergne, in Kleinasien], und ist wahrscheinlich durch Einwirkung von vulkanischem Schwefligsäureanhydrid, von Luft und Feuchtigkeit auf feldspathhaltige Gebirgsarten (Trachyt) entstanden.

In Montioni wird das Erz bergmännisch abgebaut. Das geförderte Material ist ein Gemisch von „Pietra falsa" oder „trista", welche die zur Alaunbildung erforderliche Menge Schwefelsäure und Kalium nicht besitzt, und der verarbeitungswürdigen „Pietra buona", welche nur durch ihre grössere Härte und ihr höheres spec. Gewicht von jener zu unterscheiden ist und (schwierigster Theil der Fabrikation) getrennt wird.

Fabrikation. Uebersicht. Durch Erhitzen des Alaunsteins auf eine Temperatur, bei der noch keine Zersetzung des Aluminiumsulfates stattfindet (etwa 450° C.) wird derselbe wahrscheinlich in Thonerde oder sehr basische Aluminiumsulfate und wasserfreien Alaun zerlegt. Durch Verwitternlassen verwandelt sich der wasserfreie Alaun in wasserhaltigen. Man kann ihn dann durch Auslaugen mit Wasser von der darin unlöslichen Thonerde trennen und durch Concentration und Krystallisation der Lauge abscheiden. — Ausbeute in Montioni nur 14—15 Proc.

Ausführung. Das Erhitzen (Brennen oder Rösten) geschieht in mit Brennstoff, meistens Holz (18—22 Proc.), geschichteten Haufen (Civita Vecchia) oder in niedrigen, den periodischen Kalköfen ähnlichen Schachtöfen (Tolfa, Montioni, Munkácz) bis sich saure Dämpfe entwickeln. Es dauert höchstens 10 Stunden. Der Stein hat ein Drittel an Gewicht verloren und ist poröser geworden. Zum Verwittern wird er in Haufen gestürzt, täglich mit Wasser begossen und umgearbeitet. Herbst und Frühling sind am günstigsten. Nach höchstens 40 Tagen ist die Masse weich und zerfallen, sie wird dann in Pfannen mit heissem Wasser ausgelaugt. In Montioni nimmt man das letztere nicht über 70° C. warm, weil die Krystalle sonst nicht so schön ausfallen sollen. Die geklärte Lauge wird von 10 bis 12° B. auf 38° B. eingedampft und innerhalb 3—4 Tagen krystallisiren lassen. Aus den hierbei gewonnenen Mutterlaugen scheidet sich freiwillig cubischer Alaun ab. Die Bildung des

selben ist durch einen Gehalt der Lauge an neutralem Alaun (Alaun + $Al_2(OH)_6$), welcher von der Einwirkung der aus dem Alaunstein stammenden Thonerde auf den Alaun herrührt, bedingt. Man dampft die Lauge weiter ein oder verwendet sie zum Ausziehen neuer Mengen gerösteter und verwitterter Steine. Die Krystalle gehen, nachdem sie gewaschen, in Italien direct in den Handel. In Ungarn werden sie, wie bei der Verarbeitung des Aluminiumschiefer und der Alaunerde (s. d.) noch einmal umkrystallisirt.

Chemische Aufsicht s. Allgem. Th. d. Abschn.

2) Verarbeitung des Alaunschiefers und der Alaunerde.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Alaun $(SO_2.O_2)_2AlK, 12H_2O$, meist in Gestalt von Krystallmehl. Seltener Aluminiumsulfat $(SO_2)_3O_6Al_2, 18H_2O$. **Nebenproducte.** 1) Eisenvitriol, $SO_2.O_2Fe, 7H_2O$. Er wird häufig in solcher Menge gewonnen, dass er zum Hauptproduct wird. Eigenschaften, Verwendung und anderweitige Gewinnung s. S. 281. [2) Colcothar, Caput mortuum, sehr basisches Eisenoxydsulfat; wird als rothe Anstrichfarbe oder als Polirmittel verwandt] **Statistik.** Jährliche Erzeugung in Bornstädt (Prov. Sachsen) 1250 T., in Böhmen 700—750 T., in Godesberg 800—900 T., in Buxweiler 900—1000 T., in Kreuzkirch 300—400 T., in Schwemsal 200—250 T.

Rohstoffe. 1) Alaunschiefer oder Alaunerde. 2) Kaliumsulfat (S. 312), bezhgsw. Kaliumchlorid. [Die Kaliumsalze brauchen nicht sehr rein (hochprocentig) zu sein].

Der Alaunschiefer ist ein von feinvertheiltem Schwefelkies durchdrungener, durch Kohle mehr oder weniger schwarz gefärbter Thonschiefer. Ersterer liefert die zur Aluminiumsulfatbildung (s. u.) erforderliche Schwefelsäure. Der Schiefer enthält Ueberreste organischer Körper, Calcium- und Magnesiumcarbonat, mitunter feinvertheilt Feldspath und findet sich im Silur und Devon am Harz bei Lautenthal, in Thüringen bei Grafenthal, am Niederrhein, im Fichtelgebirge, in Schlesien, in England bei Whitby, in Schottland bei Glasgow, am Ural, in Nordamerika u. s. w. Die Schwefelkies führenden Schiefer und Thone der Stein- und Braunkohlenformation bestehen entweder vorwiegend aus Schwefelkies, Magnetkies und ähnlichen Mineralen, enthalten wenig Thonerde, sind dann compact und liefern bei der Oxydation hauptsächlich Eisenvitriol, wenig Alaun (Vitriolschiefer). Oder sie bestehen vorwiegend aus Thon, sind dann meistens mit Kohle oder Bitumen durchsetzt und enthalten den Schwefelkies fein eingesprengt, selten in Nieren oder Adern. Sie sind ihrer schieferigen oder erdigen Beschaffenheit wegen angreifbarer und daher weit leichter zu oxydiren als jene anderen (Alaunschiefer). [Nach Forchhammer hat die Verwesung

von Fucusarten die Entstehung des Alaunschiefers veranlasst. Das in ersteren enthaltene Kaliumsulfat wurde dabei zu Kaliumsulfid reducirt und dieses fällte die im Meerwasser enthaltenen Eisensalze. In schwedischen Alaunschiefern findet sich Jod.] Alaunschiefer von Ampsin b. Lüttich enthalt 60,0 Proc. Kieselsaure, 17,0 Proc. Thonerde, 2,5 Proc. Kali, 4,5 Proc. Kohlenstoff, 7,0 Proc. Schwefelkies, 5,0 Proc. Kalk, Magnesia, etwa 4,0 Proc. Eisencarbonat.

Die **Alaunerde**, eine leicht zerreibliche dunkelbraune Masse, ist dem Alaunschiefer gleich zusammengesetzt, nur reicher an erdigen und bituminosen Bestandtheilen, namentlich an Braunkohle, neben der sie sich findet. Sie enthalt fein vertheilt Eisenhuminat, Schwefelkies und durch das Mikroskop nicht erkennbaren, aber durch Kohlenstoffsulfid ausziehbaren Schwefel. Die Alaunerde von Bornstadt bei Eisleben enthalt, 34,628 Proc. organische Substanzen und Wasser, 33,342 Proc. Kieselsäure, 0,270 Proc. Schwefelsäure (als Gyps), 2,652 Proc. Schwefel, 2,529 Proc. Eisenoxydul, 18,733 Proc. Thonerde, 1,159 Proc. Kalk, 1,081 Proc. Magnesia, 1,969 Proc. Kali und Natron, 2,746 Proc. Schwefelkies ($Fe\,S_2$). — Die Alaunerde findet sich in der norddeutschen Ebene, bei Freienwalde a d. Oder, bei Muskau i/d. Oberlausitz, zu Kreuzkirch, bei Neuwied, auf der Rhön, in Schwemsal bei Duben, in Bornstädt bei Eisleben, u. s. w.

Fabrikation. Uebersicht. Man führt 1) die in dem Thon des Rohstoffs enthaltene Thonerde durch Behandlung des ersteren mit Schwefelsäure in Aluminiumsulfat über. Die Schwefelsäure wird entweder a) (in grösstem Umfange) durch Oxydation (Rösten oder Verwittern) des das Erz durchsetzenden Schwefelkieses gebildet, oder b) durch Schwefligsäureanhydrid und Luft, denen man dasselbe aussetzt, erzeugt, oder c) als solche unmittelbar mit dem Material in Berührung gebracht. — Das Aluminiumsulfat laugt man darauf 2) mit Wasser aus und gewinnt 3) aus der Lauge entweder a) (seltener) durch Concentration derselben Aluminiumsulfat oder b) (meistens) durch Zusatz eines geeigneten Kalium- oder Ammonsalzes Alaun. Bei der Darstellung von Aluminiumsulfat muss das in der Lauge enthaltene Eisen vor der Concentration ausgefällt werden. Auch bei der Fabrikation von Alaun wird das leicht in den Alaun eintretende und daher sehr schädliche Ferrisulfat beseitigt. Es setzt sich entweder beim Eindampfen der Aluminiumsulfatlösung, namentlich wenn die darin enthaltene freie Säure durch basischen Alaun abgestumpft wurde, fast vollständig als „Vitriolschmand" ab, oder es wird durch der Lauge zugesetztes Eisen in Ferrosulfat übergeführt, welches man nebst dem davon in der Lauge bereits vorhandenen vor oder nach der Abscheidung

des Alaunes durch Krystallisation gewinnt. **Ausbeute** an Aluminiumsulfat höchstens 50 Proc. der theoretischen.

Enthalt der Schiefer vorherrschend Schwefelkies, so dass Eisenvitriol zum Haupt-, Alaun zum Nebenproduct wird, so verfahrt man nach 1) a) d. h. das Eisensulfid wird durch Rösten und Verwitternlassen in Ferrosulfat übergeführt und durch Auslaugen, Eindampfen und Krystallisirenlassen der Lauge gewonnen. Aus der Mutterlauge lasst sich dann durch Zusatz eines Kaliumsalzes Alaun abscheiden.

Ausführung. 1) Bei der Bildung von Aluminiumsulfat in den Schiefern und Erden durch a) Rösten oder Verwitternlassen wird der darin fein vertheilte Schwefelkies, wesentlich Bisulfid: FeS_2 (Strahlkies, Wasserkies) zunächst zu Ferrosulfat und Schwefligsäureanhydrid, dann zu Schwefelsäure oxydirt: $FeS_2 + 7O + H_2O = SO_2.O_2Fe + SO_2(OH)_2$, die Oxydation geht darauf weiter: $6 SO_2.O_2Fe + 3O + H_2O = 2 SO_2.O_4Fe_2 + (SO_2)_3O_6Fe_2 + SO_2(OH)_2$ *) und die entstandene Schwefelsäure, sowie die aus dem das Material fein durchsetzenden Schwefel gebildete, wirken zersetzend auf den Thon und bilden Aluminiumsulfat und -sulfit. Das letztere geht beim Liegen in Sulfat über. [Gebrannter Thon mit neutralem Ferrosulfat durchmengt, gab, eine bis zwei Wochen der Luft ausgesetzt und dann ausgelaugt, erhebliche Mengen von Aluminiumsulfat.] Die Eisensulfate gehen durch Oxydation unter Abspaltung immer neuer Mengen von Schwefelsäure in immer basischere Verbindungen über. — Die Oxydation geschieht durch Rösten weit schneller als durch Verwitternlassen. Das erstere Verfahren ist aber, wofern der Rohstoff das dazu erforderliche Brennmaterial nicht in Gestalt von Kohle oder Bitumen selbst beigemengt enthält, oder der Gehalt von fein vertheiltem Kies ein so hoher ist, dass Selbstentzündung (Verbrennen des Schwefels) stattfindet, theurer, die Laugen enthalten zwar keine freie Säure, aber [in Folge der starken Oxydation] mehr von dem für die Fabrikation unbequemen Ferrisulfat als beim Verwitternlassen. Ausserdem ist Gefahr, dass durch Sublimation von Schwefel und Entweichen von Schwefligsäureanhydrid Verluste von Schwefelsäure entstehen, die beim Verwitternlassen vermieden werden. — Häufig verknüpft man beide Methoden, indem man anfangs verwittern lässt, das dabei gebildete Aluminiumsulfat auslaugt und darauf den Laugenrückstand röstet. Mit-

*) Nach Mitscherlich und Otto.

unter werden beide Verfahren mit demselben Rohstoff wiederholt ausgeführt.

Man schüttet das Erz in lange, flache Haufen, sog. Bühnen auf, welche von Canalen, die eine Regulirung des Zuges gestatten, zur Erleichterung des Luftzutritts durchzogen sind. Die Ersetzung der Haufen durch Schachtöfen hat sich als unöconomisch erwiesen. Der Verwitterungsprocess nimmt Monate, selbst Jahre in Anspruch, der Röstprocess mehrere Wochen.

1, b) Die Bildung des Aluminiumsulfats durch Schwefligsäureanhydrid, welche man in Ampsin bei Lüttich im Grossen ausübt, beruht darauf, dass Schwefligsäureanhydrid in Berührung mit Luft und feuchter Thonerde die letztere in Sulfat überführt. Man verwendet das bereits früher geröstete und ausgelaugte, daher Thonerde enthaltende, seit langen Jahren dort angesammelte Material mit 63 Proc. Kieselsäure, 18 Proc. Thonerde, 13 Proc. Eisenoxyd, 6 Proc. Kali, Magnesia u. s. w. (Bei der ersten Behandlung betrug die Ausbeute nur $^1/_2$ Proc.). Die vortheilhafte Benutzung von Schwefligsäureanhydrid ist dadurch ermöglicht, dass das letztere in unmittelbarer Nähe, bei der Röstung von Zinkblende als Nebenproduct billig gewonnen wird.

Das Schwefligsäureanhydrid wird in zahlreichen, die 1 M. dicken Schichten der „rothen Erde“ durchziehenden Canalen in derselben vertheilt und unter Sulfatbildung vollständig verschluckt. [Man schliesst so gleichzeitig den nachtheiligen Einfluss des Schwefligsäureanhydrids auf die Umgebung aus.] Mit 134 Arbeitern werden täglich 1 T. Aluminiumsulfat und 5 T. Alaun erzeugt.

1, c) Bei der Bildung des Aluminiumsulfats durch Schwefelsäure [nach diesem Verfahren soll man in England (Lancashire) wenigstens die Hälfte von allem gewonnenen Alaun fabriciren] wird der Rohstoff gleichfalls zunächst (zehn Tage lang) geröstet. Eine zu hohe Temperatur muss dabei, um eine Verglasung von Thon auszuschliessen, vermieden werden. Das Material ist dadurch mürbe, porös und so für die Einwirkung der Schwefelsäure zugänglich gemacht. Man behandelt es bei 110° C. 36—48 Stunden lang in Bleipfannen mit einer Säure von 1,35 Volumengewicht.

2) Das Auslaugen des „sulfatisirten“ Erzes geschieht entweder systematisch oder die ersten dünnen Laugen werden durch Gradiren (Bornstädt, Schwemsal) auf einen Gehalt von 18—20° B. gebracht. Dabei scheidet sich ein Schlamm von basischem Ferrisulfat und von Gyps ab, aus dem man durch Schlämmen und Glühen Colcothar gewinnt. Das

Erz wird meistens auf den Halden selbst, seltener in Kästen mit Wasser behandelt. Man lässt die Lauge sich klären.

3) Zur Abscheidung des Aluminiumsulfats oder Alauns wird die Lauge abgedampft. Dabei scheidet sich, wenn man die in ihr vorhandene freie Säure mit basischem Alaun abstumpfte, das gelöste Ferrisulfat fast vollständig als „Vitriolschmand" ab. Da, wo die Erze kaliumhaltig sind und mit Alaunlaugen ausgelaugt werden, ist der Vitriolschmand kaliumreich. Er enthält z. B. in Schwemsal 35,5 Proc. Schwefelsäure, 40 Proc. Eisenoxyd und Thonerde, 9,8 Proc. Kali, 2,3 Proc. Gyps, 11,9 Proc. Krystallwasser. Um in solchen Fällen den Verlust nicht nur an Kalium, sondern auch an Eisen und Schwefelsäure auszuschliessen, führt man das Ferrisulfat dadurch in Ferrosulfat, welches man dann als solches gewinnt, über, dass man die Laugen bei einer Temperatur unter 20° C. mit Eisenabfällen behandelt: $(SO_2.O_2)_3Fe_2 + Fe = 3SO_2.O_2Fe$. Die Beendigung der Reaction ist am Uebergang der gelben bis braunen Farbe der Lauge in blassgrün zu erkennen. Kocht man die Lauge mit Eisen, so löst sich dasselbe unter Wasserstoffentwickelung auf und es scheidet sich dreibasisches Eisensulfat ab: $(SO_2.O_2)_3Fe_2 + 4Fe + 4H_2O = 3SO_2.O_2Fe_2(OH)_4 + 2H_2$. Die Abscheidung des von vornherein in der Lauge befindlichen oder durch Reduction von Ferrisulfat in ihr gebildeten Eisenvitriols geschieht bei sehr vitriolreichen Laugen vor, bei daran armen nach der Alaunbildung.

Zum Eindampfen werden entweder Kessel oder Pfannen aus Blei, wenn wenig freie Säure vorhanden ist, aus Gusseisen mit unterschlägiger Feuerung, oder, am billigsten lange, steinerne (Cement-) Pfannen mit oberschlägiger Feuerung benutzt. Die von Bleibtreu vorgeschlagene Gasheizung ist wieder verlassen. Man concentrirt, wofern alles Ferrisulfat in Eisenvitriol übergeführt worden ist und dieser nach der Abscheidung des Alauns gewonnen werden soll, auf 30—32° B., im andern Fall, wenn der grösste Theil desselben als Vitriolschmand beseitigt wurde und man den Rest von Ferrosulfat nach der Abscheidung des Alauns gewinnen will, auf 35—40° B. Soll der Vitriol vor der Alaunfällung herausgehoben werden, so geschieht dies (Seger) besser in der Wärme durch Aussoggen als durch Krystallisation in der Kälte. Man lässt dann beständig Lauge nachfliessen. Der wachsende Aluminiumsulfatgehalt derselben befördert die Ausscheidung des darin unlöslichen oder schwerlöslichen Vitriols (mit bis zu 15 Proc. Alaun). Man muss in diesem Falle in Pfannen mit eingelegten Feuerungsröhren arbeiten.

3,a) Zur Darstellung von Aluminiumsulfat wird die Lauge auf 50° B. eingedampft und dann in Formen gegossen, in denen sie beim Erkalten erstarrt. Vorher muss aber für die meisten Verwendungen das Eisen (durch Blutlaugensalz) ausgefällt werden.

In Ampsin beseitigt man gleichzeitig Eisen und freie Säure durch die in den alten Alaunschiefern vorhandene Thonerde: $(SO_2)_3(O_3Fe)_2 + 3SO_2(OH)_2 + 2Al_2O_3 = 2(SO_2)_3(O_3Al)_2 + Fe_2(OH)_6$. Aluminiumsulfatlauge und vorgewärmte Alaunschiefer werden zu einem Brei angerührt, den man dann auslaugt.

3, b) Bei der Darstellung von Alaun wird die concentrirte Lösung von Aluminiumsulfat mit einer gesättigten Lösung von Kalium- oder Ammonsulfat (dem „Fluss") versetzt. Meistens enthält die Lauge noch ausreichend Ferrosulfat, um die Chloride von Kalium und Ammon in die Sulfate umzusetzen, z. B.: $2KCl + SO_2.O_2Fe = SO_2(OK)_2 + FeCl_2$. Man kann dann diese billigeren Salze statt jener verwenden. Ist die zur Umsetzung erforderliche Menge Ferrosulfat nicht vorhanden, so findet bei Verwendung der Chloride die Alaunbildung auf Kosten von Aluminiumsulfat statt: $4(SO_2.O_2)_3Al_2 + 6KCl = 3(SO_2.O_2)_3Al_2.SO_2(OK)_2 + Al_2Cl_6$. Die Benutzung des billig zu habenden Kieserits: $SO_2.O_2Mg$ (s. d.) zur Ueberführung von Kaliumchlorid in Sulfat in der Aluminiumsulfatlösung ist nicht möglich, weil Aluminiumsulfat leichter als Magnesiumsulfat zersetzt wird und die Alaunbildung daher auf Kosten des ersteren erfolgen würde. Man verwendet statt Ammonsalzen auch direct aus Gaswasser durch Destillation entwickeltes Ammoniak, welches in die Aluminiumsulfatlösung geleitet wird (England).

Beim ruhigen Stehenlassen (zwei bis acht Tage) scheidet sich der Alaun in grossen Krystallen (Alaunsalz), beim Rühren und Schütteln (in Schüttelkästen) während der Krystallisation in sehr kleinen Krystallen (Alaunmehl) ab. Man macht meistens „Mehl", um ein von (eingeschlossener) Mutterlauge freies Product zu erhalten.

Der so gewonnene Rohalaun muss noch von anhaftender eisenhaltiger Mutterlauge, und von dem in Gestalt von Eisenalaun in ihm vorhandenen Eisen, welches an der violettblauen Färbung der Octaëderecken im durchfallenden Licht zu erkennen ist, befreit werden. Das erstere erreicht man durch Waschen mit Wasser, das letztere durch Umkrystallisation. Ein Gehalt von mehr als $^1/_2$—1 Proc. Eisenalaun

im unkrystallisirten Product erfordert die Wiederholung dieser Operation. — Die verschiedenen **Mutterlaugen** werden je nach ihrer Natur zur Gewinnung von Vitriol, zum Auslaugen neuer Mengen von Erz, zum Waschen von Rohalaun und Anderem verwandt.

Die Krystallisation führt man in hölzernen oder steinernen Gefässen, das Waschen des Alaunmehls auf geneigten Flächen (Waschbank) oder in Centrifugen aus. Beim Umkrystallisiren wird dadurch eine höchst gesättigte Lösung hergestellt, dass man einen Dampfstrom in den Haufen von Alaunmehl leitet. Nach dem Klären dieser Lösung wird sie, falls eine nochmalige Umkrystallisation (für feinste Farben und zum Gerben von Glacéhandschuhleder) erforderlich ist, zur Erzeugung von Krystallmehl in die Schüttelfässer gebracht, falls gleich jetzt Handelswaare dargestellt werden soll, in die „Waschfässer". Dies sind hölzerne cylindrische oder conische Fässer, deren Dauben sich zum Herausnehmen des in ihnen auskrystallisirten Alauns auseinandernehmen lassen. Die Krystallisation ist in acht bis zehn Tagen beendigt. Die in der Mitte des Fasses befindliche Mutterlauge wird ausgegossen; die Krystalle, welche eine zusammenhängende Masse bilden, löst man los, wäscht (in Körben) und mahlt sie in der Regel (im gewöhnlichen Mahlgange). Mitunter wird auch gleich bei der letzten Krystallisation Mehl erzeugt, welches man früher auf mit Leinwand überzogenen Horden trocknete; neuerdings geschieht dies, indem man es in einem langsam rotirenden Cylinder von Zinkblech einem auf 35—40° C. erwärmten Luftstrom entgegenführt.

Chemische Aufsicht, s. Allg. Th. d. Abschn.

3) Verarbeitung des Vitriolschiefers auf Vitriolöl.

Wird ausschliesslich in der Pilsener Gegend von der Firma J. D. Stark in zwölf Fabriken betrieben. In Nordhausen ist der Betrieb längst erloschen.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct: Vitriolöl, Oleum, rauchende Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure: $(SO_2)_2O(OH)_2$ (spec. Gew. etwa 1,854: 79—80° B.). Dasselbe wird fast ausschliesslich als Lösungsmittel des Indigo (weil es noch einmal so viel als englische Schwefelsäure löst) und in der Theerfarbenfabrikation, wenig zu andern Zwecken (Schuhwichsefabrikation und im wissenschaftlichen Laboratorium) verwandt. Das Product ist häufig, zur Erhöhung des spec. Gewichts, mit Natriumsulfat verfälscht. — **Nebenproducte:** Caput mortuum, Colcothar, Englischroth, Pariserroth, Polirroth, welches in geeigneter Weise zubereitet, namentlich als

Anstrichfarbe in neunzehn verschiedenen Nuancen, und einundvierzig Sorten von gelb bis purpurroth und dunkelviolett benutzt wird. Es lässt sich durch Sättigung mit englischer Schwefelsäure auch wieder zur Vitriolöldarstellung verwenden.

Statistik. Jährliche Production in den böhmischen Werken: 3000 T. Vitriolöl und 1250 T. Caput mortuum.

Rohstoff. Vitriolschiefer, welcher in der Pilsener Gegend direct auf dem Urthonschiefer der Silurformation aufliegend, durch seine dunkle, schwärzliche Färbung, sein hohes specifisches Gewicht, durch seinen Reichthum an Eisensulfid, seine Leichtoxydirbarkeit (Auswitterung von Eisenvitriol) zu erkennen ist. Der Werth desselben liegt in dem Reichthum von höchst fein vertheiltem Eisensulfid. Durchschnittsanalyse: a) in Wasser auflöslich: Calcium-, Magnesium-, Ferrosulfat 1,48 Proc., b) in Wasser unlöslich: Eisensulfid 16,862 Proc., Eisenoxyd 1,23 Proc., Thonerde 2,24 Proc., Kieselsäureanhydrid 70,236 Proc., Kohlenstoff 7,024 Proc., Kalk, Kupfer, Selen, Arsen, Verlust 0,93 Proc. Spec. Gew. 2,798. — Der Vitriolschiefer wird durch Abraum abgebaut.

Früher verwandte man auch die eingetrockneten Mutterlaugen von der Eisenvitriolfabrikation, die man, um das Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, calcinirte (s. auch S. 446).

Fabrikation. Uebersicht. Das Eisensulfid des Vitriolschiefers führt man wie in der Alaunfabrikation durch Verwitternlassen in Ferrosulfat $SO_2.O_2Fe$ über; das letztere wird durch Auslaugen gewonnen, die Lauge darauf zu rohem Vitriolstein oder „Rohstein" (Gemenge von Ferro- und Ferrisulfat) eingedampft, dieser durch Glühen in „calcinirten Vitriolstein" (wasserfreies Ferrisulfat) übergeführt und der letztere durch Destillation in zurückbleibendes Eisenoxyd (Caput mortuum) und überdestillirendes Schwefelsäureanhydrid zerlegt: $(SO_2O_2)_3Fe_2 = Fe_2O_3 + 3SO_3$. Je mehr Wasser der Vitriolstein noch enthält, um so weniger Anhydrid wird gebildet, z. B. $(SO_2O_2)_3Fe_2 + H_2O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_3 + SO_2(OH)_2$. Würde man Ferrosulfat anwenden, so ginge die Hälfte der Schwefelsäuremenge als Schwefligsäureanhydrid verloren: $2SO_2.O_2Fe = SO_3 + SO_2 + Fe_2O_3$. — Man fängt das Anhydrid in Wasser oder englischer Schwefelsäure auf: $2SO_3 + H_2O = (SO_2)_2O(OH)_2$, oder: $SO_3 + SO_2(OH)_2 = (SO_2)_2O.(OH)_2$. — Der Rückstand wird feingemahlen und

durch nochmaliges Glühen mit Kochsalz und sorgfältiges Schlämmen in Farbstoffe (s. Nebenproducte) verwandelt. Durch längere oder kürzere Dauer dieses Processes, raschere oder allmähligere Abkühlung des Productes, Zusatz von grösseren oder geringeren Mengen Kochsalz erhält man die verschiedenen Farbentöne. — Ausbeute: 58,4 Proc. Oleum, $33^1/_2$ Proc. Caput mortuum.

Ausführung. Zum Verwittern wird das geförderte Erz wie Alaunschiefer und Alaunerde in gleichförmig zerkleinerten Stücken zu terrassenförmigen Hügeln auf die Halden gestürzt. Dieselben sind zur Erleichterung des Luftzutrittes in horizontaler und verticaler Richtung von Canälen durchzogen. Innerhalb dreier Jahre hat sich das Eisensulfid in Ferrosulfat, zum Theil schon in Ferrisulfat verwandelt. Nebenbei entsteht durch die frei werdende Schwefelsäure etwas Aluminiumsulfat. Der Vitriol wird durch Wasser, welches man auf die Halden niedersickern lässt ausgelaugt. Die braune Lauge zeigt 18—23° B. Man dampft sie nach längerem Stehenlassen, wobei sich noch Ferrosulfat oxydirt, in gemauerten Pfannen mit oberschlägiger Feuerung auf 40° B., darauf in Eisenkesseln zur Syrupsdicke ein und giesst sie aus. Sie erstarrt dann zu einer blass- oder gelbgrünen, harten Masse (roher Vitriolstein). Die Calcinirung geschieht in Flammöfen. Der Stein ist dadurch gelblich weiss geworden, er löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe und reagirt sauer. Er wird in die Oleumhütten (Krasmau, Bras, Davidsthal) geschafft, dort zerkleinert und in Kolben aus feuerfestem Thon, die je 750 Gr. aufnehmen, gefüllt. Die Destillation geschieht in Gefässöfen, ähnlich den bei der Zinkgewinnung benutzten Galeerenöfen. Man legt die Kolben auf jeder der beiden Breitseiten in vier übereinander befindlichen Reihen zu je fünfunddreissig Stück schräg ein, so dass sie mit dem Boden aneinanderstossen. Die Temperatur wird, um alles etwa noch vorhandene Ferrosulfat in Ferrisulfat überzuführen, allmählig gesteigert. Nach vier Stunden kommen erst Dämpfe von Schwefligsäureanhydrid und Wasser. Sobald dicke weisse Nebel (SO_3) erscheinen, versieht man jede Retorte mit einer thönernen Vorlage, deren Hals in den Kolbenhals hineinpasst und durch Thon dicht mit ihm verkittet wird. Jede Vorlage empfängt entweder 250 Gr. Wasser oder englische Schwefelsäure von 66° B. Im ersten Falle muss man vier bis fünf Destillationen in einer Vorlage, im anderen Falle nur drei bis vier auffangen, um Vitriolöl von 79—80° B. zu gewinnen. Die erforderliche Concentration wird daran erkannt, dass ein eingetauchter Holzspahn rasch oberflächlich verkohlt wird. Man lässt die fertige Säure zuletzt sich klären. — Das Glühen des Caput mortuum zur Farbenfabrikation geschieht in langen Thonröhren, welche wie die Oleumkolben in einem Galeerenofen liegen.

Anderweitige Gewinnung von Vitriolöl. Nach Wagner wird auch durch Destillation des bei der Salpetersäurefabrikation bleibenden Mononatriumsulfates: $SO_2.OH.ONa$,

sowie eines Gemenges von Borsäure und calcinirtem Natriumsulfat Pyroschwefelsäure gewonnen. — Neuerdings hat Cl. Winkler vorgeschlagen, 1) durch Erhitzen von engl. Schwefelsäure (Vitriolstein oder anderen wasserfreien Sulfaten) ein Gemenge von Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasserdampf zu erzeugen: $SO_2(OH)_2 = SO_2 + O + H_2O$. 2) den Wasserdampf durch geeignete Condensatoren zu verdichten, 3) das Gasgemisch ($SO_2 + O$) durch 60grädige Schwefelsäure (in einem Regenthurm) vollständig zu trocknen, darauf 4) durch Berührung mit in Gluth befindlichem platinirten Asbest zu Schwefelsäureanhydrid (SO_3) zu vereinigen und dieses 5) in concentrirter Schwefelsäure aufzunehmen: $SO_3 + SO_2(OH)_2 = (SO_2)_2O(OH)_2$. Bei im Kleinen ausgeführten Versuchen wurden 73,7 Proc. von dem Anhydridgehalt der überhaupt angewendeten Schwefelsäure, 78,4 Proc. der wirklich zur Zerlegung gelangten gewonnen. — Das Verfahren ist bereits erfolgreich im Grossen versucht worden.

4) Verarbeitung von Kryolith.*)

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproducte: 1) Alaun oder Natriumaluminat oder Aluminiumsulfat mit nur 0,01 Proc. Eisen, 2) Soda, mit Sulfat (vom Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies des Kryoliths herrührend) verunreinigt. **Nebenproducte:** Flussspath mit 62,01 Proc. Fluorcalcium, 11,89 Proc. Calciumcarbonat, 5,62 Proc. Kalk, 0,37 Proc. Kaliumcarbonat, 3,94 Proc. Natriumcarbonat, 0,93 Proc. Magnesia, 3,78 Proc. Kieselsäure, 5,00 Proc. Eisenoxyd, 5,00 Proc. Thonerde, 1,45 Proc. Wasser. Er wird innerhalb der Fabrikation selbst, ferner als Zusatz bei der Darstellung von Bouteillenglas (6—20 Proc., mehr würde durch die Entwickelung von Fluorsiliciumgas den Ofen angreifen), von Email (schön weiss, ins blaue spielend), von Steingut und Thonwaaren verwandt.

Dabei dient er nicht nur als Flussmittel und gestattet dadurch eine Erhöhung des Kalkzusatzes, sondern erzeugt auch ein viel stärkeres, widerstandsfähigeres Product.

Statistik. Kryolithfabriken befinden sich in Oeresund bei Kopenhagen (verarbeitet 2000 T.), in Harburg, Mannheim, Warschau.

---

*) Ausführlich in Hofmann's Bericht über die Entwickelung u. s. w.

5) Verarbeitung von Bauxit.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Natriumaluminat mit 48 Proc. Thonerde, 43 Proc. Natron, 9 Proc. Natriumsulfat und Chlorid. Der Formel $Al_2O_3, 3Na_2O$ entsprechen 52,97 Proc. Thonerde, 47,21 Proc. Natron. Seltener fabricirt man Alaun oder Aluminiumsulfat. 2) Soda s. allgem. Theil d. Abschn.

Rohstoff. 1) Bauxit, 2) calcinirte Soda oder Aetznatron.

Bauxit, ein unreines Thonerdehydroxyd, besitzt eine conglomerate oder erdige Structur, weisse bis braune Farbe, mit 44–75 Proc. Thonerde, 2—30 Proc. Eisenoxyd 1—15 Proc. Kieselsaure, 0—0,8 Proc. Kali und Natron, 9—24 Proc. Wasser, Spuren von Kalk, Magnesia. Schwefelsaure, Phosphorsäure, Titan- und Vanadinsäure. Er findet sich in Frankreich bei Beaux (daher der Name), in den Departements Var, Bouches du Rhône, de l'Herault und de l'Arriège, in Krain in dichter, gelblichgrauer, mergelähnlicher Beschaffenheit (Wocheinit) an der Wocheiner Sava bei Feistritz und bei Wiener Neustadt, in Irland bei Belfast und Antrim, in Calabrien (mit 53 Proc. Thonerde) u. s. w. — In Krain wurden 1872 1500 T. verarbeitet.

Fabrikation. Der Bauxit wird in feingepulverter Gestalt mit Soda oder Natriumhydroxyd oder einem Gemenge von Sulfat und Kohle geglüht, oder in wässriger Lösung unter erhöhtem Druck behandelt. Dabei entsteht Natriumaluminat. Man bringt dies durch systematisches Auslaugen in Lösung und verarbeitet es wie in der Kryolithindustrie auf Natriumaluminat, Natriumsulfat oder Alaun. — Die Thonerde des Bauxits lässt sich auch durch Behandlung desselben mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung bringen, dabei wird aber das Eisen mit gelöst. — Grüneberg hat vorgeschlagen, das Mineral mit Salzsäure auszuziehen und aus der Lösung von Aluminiumchlorid durch ein Gemisch von Kaliumsulfat und Kieserit Alaun zu fällen: $Al_2Cl_6 + SO_2(OK)_2 + 3SO_2.O_2Mg = (SO_2.O_2)_3Al_2, SO_2(OK)_2 + 3MgCl_2$.

Man vollzieht den Glühprocess auf der Sohle eines Flammofens, die Behandlung in wässriger Lösung im Papin'schen Topf.

Chemische Aufsicht, s. allgem. Theil d. Abschn.

6) Verarbeitung von Thon.

Erzeugnisse und Verwendung. Alaun und Aluminiumsulfat (unter dem Namen „Alumcake“ oder „tourteaux d'alun“

(mit 13—17 Proc. Thonerde) namentlich in der Papierfabrikation verwandt'), s. allgem. Theil d. Abschn.

Rohstoff. 1) Möglichst reiner Thon, 2) Schwefelsäure (50procentig), 3) (erforderlichenfalls) Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid.

Der Thon ($Al_2Si_2O_7$) muss womöglich von Calcium und Eisen frei sein. Er wird daher von primärer Lagerstätte (Kaolin oder Porcellanthon) entnommen. Thon von secundärer Lagerstätte, sog. plastischer Thon, ist mit Quarzkörnern, Feldspathbruchstücken, Eisenoxyd, Schwefelkies, Alkalien, Calcium- und Magnesiumsalzen u. A. gemengt. Ein in Zwickau auf Alaun verarbeiteter Thon enthalt 27,0 Proc. Thonerde, 66,0 Proc. Kieselsäure, 3,0 Proc. Eisenoxyd, 2,0 Proc. Kali, 0,8 Proc. Kalk und Magnesia, 1,2 Proc. Wasser. Der Thon ist ein Verwitterungsproduct des Feldspaths: $2\,AlKSi_3O_8 + CO_2 = Al_2Si_2O_7 + CO(OK)_2 + 4\,SiO_2$.

Fabrikation. Der Thon wird 1) zur Ueberführung des in ihm enthaltenen Eisenoxyduls in Oxyd, zur Erleichterung der Löslichkeit der Thonerde und zur Entfernung des Wassers geglüht, darauf 2) fein gepulvert in die eineinhalbfache Menge erhitzter Schwefelsäure eingetragen. Dabei schäumt die Masse auf und verdickt sich. Um zu vermeiden, dass dieselbe in der Bleipfanne zu einer festen, schwer loszulösenden Masse erhärte, schafft man sie in eiserne Gefässe, laugt sie hier mit Mutterlauge von früheren Operationen aus und verarbeitet die geklärte Aluminiumsulfatlösung wie in den anderen Industrien auf Aluminiumsulfat oder Alaun weiter. — Vorschläge, den Thon ähnlich dem Kryolith durch Glühen mit Kalk und Alkali aufzuschliessen, haben sich nicht bewährt.

7) Verarbeitung von sonstigen thonerdehaltigen Rohstoffen.

Bei der von J. Lürmann in Vorschlag gebrachten Verarbeitung von **Hochofenschlacken,** welche wegen der Ungleichartigkeit dieses Materials bisher keinen Eingang gefunden hat, wird die granulirte Schlacke (dieselbe darf, um die Gewinnung lohnend zu machen, nicht viel weniger als 25 Proc. Thonerde enthalten) in Salzsäure gelöst. Dabei entwickelt sich aus dem in der Schlacke enthaltenen Calciumsulfid Schwefelwasserstoff, welches alles vorhandene Eisenoxyd zu Oxydul reducirt. Dies ist wichtig, weil man aus der Lösung jetzt die Thonerde durch Calciumcarbonat fällt und dieses nur Eisenoxyd, kein Eisenoxydul niederschlägt. Neben der

Thonerde fällt Kieselsäureanhydrid. Man wäscht und trocknet den Niederschlag und behandelt ihn mit Schwefelsäure, wodurch die Thonerde als Aluminiumsulfat gelöst wird. Das zurückbleibende Kieselsäureanhydrid kann zur Darstellung von Wasserglas verwandt werden. Aus 100 Theilen einer Schlacke, welche 25 Proc. Thonerde, 42 Proc. Kalk und 31 Proc. Kieselsäure enthält, lassen sich durch Auflösen in 333 Th. Salzsäure (mit 34 Proc. HCl) und Auflösen der erhaltenen Thonerde in 58.5 Th. Schwefelsäure von 50° B., 180 Th. Alaun und 31 Th. Kieselsäureanhydrid gewinnen.

Nach der von P. Spence in Vorschlag gebrachten Verarbeitung des in Westindien sich findenden **Rodondophosphats** wird dies Mineral fein gepocht, mit Kohle in Kalköfen zur Rothgluth erhitzt, dann mit Schwefelsäure von 1,6 Volgew. in der Wärme behandelt. In die bis auf 1,45 Volgew. verdünnte Lösung leitet man Ammoniak, welches aus Gaswasser entwickelt wird. Beim Erkalten krystallisirt Ammoniakalaun, aus der Mutterlauge lässt sich die Phosphorsäure zur Darstellung von Dünger gewinnen. — Man kann das Mineral auch direct mit Schwefelsäure (Newlands) oder mit Salzsäure (Townsend) aufschliessen.

XI. Verarbeitung borsäurehaltiger Rohstoffe.

(Borsäure und Borax.)

Allgemeines.

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Borsäure (BO_3H_3) kommt in weissen, je nach ihrer Reinheit mehr oder weniger glänzenden Krystallblättern oder als blättrig krystallinisches Pulver in den Handel. Sie wird a) als Ersatz für Borax, (weil billiger als dieser), b) zum Glasiren (von Porcellan), zur Darstellung von künstlichen Edelsteinen und von Flintglas, c) zur Tränkung der Dochte in derKerzenfabrikation, d) zur Darstellung von Manganborat (Siccatif in der Oelfarbenmalerei), e) von Chromgrün („Vert Guignet") u. A. verwandt. — 2) Borax kommt α) als prismatischer Borax $B_4O_5(ONa)_2 . 10 H_2O$, welcher aus siedend gesättigten (30° B.) Lösungen nur unterhalb 56° C., aus verdünnten Lösungen ausschliesslich krystallisirt, und β) als octoëdrischer Borax, $B_4O_5(ONa)_2 . 5 H_2O$, härter als der prismatische und nur aus siedend gesättigter Lösung oberhalb 56° C. krystallisirend, in den Handel. Der Borax muss schön weiss (nicht gelblich) und schwach alkalisch sein. Er dient a) wegen der (auch in der Analyse benutzten) Eigenschaft, Metalloxyde zu lösen, zur Herstellung einer rein metallischen Oberfläche beim Löthen überall da, wo durch die Höhe der Temperatur die Verwendung von Salmiak nicht thunlich ist; [der octoëdrische springt nicht so leicht von der Löthstelle fort, wie der prismatische], b) als Flussmittel beim Metallschmelzen, c) als Zusatz zu einigen Glasflüssen (Glasuren), Emaillen, Glas- und Porcellanfarben, d) zu Firnissen, e) in der Zeugfärberei und Druckerei als Lösungsmittel für einige unlösliche Farbstoffe und Beizen [die dabei ent-

stehenden Borate wirken ihrer Leichtzersetzbarkeit wegen wie die freien Verbindungen), f) zur Ersparung von Seife beim Waschen.

Rohstoffe. 1) Natürlicher Borax (Tinkal), welcher sich beim Verdunsten einiger asiatischer Seen (Indien, Ceylon, Thibet, Persien) in theils farblosen, theils erdig-schmutzigen, blaugelben, fett-seifenartig anzufühlenden und riechenden Krystallkrusten absetzt, neuerdings auch aus dem Grunde des „Borax lake" (dem mit Wasser gefüllten Krater eines erloschenen Vulkanes) in Californien, in Gestalt einer mit grossen Boraxkrystallen durchsetzten Erde (mit 3 bis 15 Proc. $B_4O_5(ONa)_2 . 10H_2O$ gehoben wird. 2) Natürliche Borsäure: a) Borsäurehaltige, dem Boden entströmende oder künstlich erbohrte (dann reicher an Borsäure) vulkanische Wasserdämpfe (Soffionen oder Fumarolen) mit 0,1 Proc. Borsäure, namentlich in der toskanischen Maremna, neuerdings auch in Californien (Hauptrohstoff.) b) im Krater einiger Vulkane (Insel Volcano) abgesetzte Borsäure „Sassolin" (wenig verarbeitet). 3) Boronatrocalcit (Tiza), $B_4O_5(ONa)_2$, $2B_4O_5(O_2Ca)$, $18H_2O$ oder $2CaNaB_5O_9$, $15H_2O$ (Kraut), entweder dicke, weisse, von einer dünnen festen Erdkruste umhüllte, dem Chilisalpeter ähnliche, häufig in dessen Nähe sich findende Knollen, welche 1—2 M. tief in Peru, Chile, Westafrika, Neuschottland im Sand eingebettet sind, oder weisse, seidenglänzende Theilchen, mitunter Klumpen („Cottonballs" von den Arbeitern genannt), mit durchschnittlich 15 Proc. der Verbindung, welche in Newada (Californien) den graugelben Sand durchsetzen. (Hauptrohstoff für die Boraxgewinnung). Das Material gestattet länger als 30 Jahre hindurch einen ausgedehnten Betrieb; es wird gegenwärtig noch nicht schwunghaft verarbeitet, weil die Industrie sich noch nicht am Orte des Vorkommens festgesetzt hat.*) [In geringem Umfange wird der in der Carnallitregion des Stassfurter Salzlagers sich findende Boracit (Stassfurtit) $(B_8O_{15}Mg_3)_2$, $MgCl_2$ verarbeitet.]

Natürlicher Borax (Hauptrohstoff) wird auf Borax (früher auch auf Borsäure), Boronatrocalcit wird auf Borax (wenig auf Borsäure), vulkanische Borsäure wird auf Borsäure und Borax, Boracit wird

*) Grosse Mengen des daraus gewonnenen Borax raffinirt man gegenwärtig in Hamburg.

auf Borsäure verarbeitet. **Statistik.** Man verarbeitet jährlich 2000 T. Tinkal (etwa 25 T. Stassfurtit).

Fabrikation. Borsäure wird gewonnen aus 1) vulkanischer Borsäure, 2) Boronatrocalcit (Tiza), 3) (Boracit); früher vor dem Bekanntsein dieser Quellen nur aus natürlichem Borax. Borax wird gewonnen (in grösserer Menge als Borsäure) aus 1) natürlichem Borax, 2) vulkanischer Borsäure, 3) Boronatrocalcit.

Chemische Aufsicht. Product. Den Gehalt der *käuflichen Borsäure* und des *Borax* an Borsäure ermittelt man bequem durch Titrirung (Lakmus wird durch Borsäure zwiebelroth gefärbt, durch jede andere Säure weinroth); auf fremde Salze und Säuren wird in bekannter Weise geprüft.

1) Verarbeitung von natürlichem Borax.

Erzeugnisse und Verwendung. Borax (s. Allgem. Th. d. Abschn.)

Rohstoff. Natürlicher Borax, Tinkal (s. Allgem. Th. d. Abschn.)

Fabrikation. Der rohe Borax wird durch Waschen mit alkalischen Flüssigkeiten oder durch Glühen mit Salpeter und durch Umkrystallisiren des Productes gereinigt. Das Verfahren wurde früher meistens in Venedig ausgeführt und geheim gehalten, daher der Name: venetianischer Borax.

Man befreit die Krystallkrusten von der fettseifenartigen Umhüllung entweder a) durch Waschen mit verdünnter kalter Natronlauge, so lange letztere noch gefärbt wird (es bildet sich leichtlösliche Natriumseife), oder b) durch Behandeln der Krusten oder ihrer Lösung mit Kalkmilch (es entsteht unlösliche Kalkseife), oder c) durch Glühen mit (10 Proc.) Chilisalpeter (der organische Stoff wird verbrannt). — Der so gereinigte Borax wird umkrystallisirt (raffinirt) und zwar um grosse (von der Löthstelle nicht fortspringende) Krystalle zu erzeugen entweder unter Zusatz von (5 Proc.) Soda, oder sehr langsam in Gefässen, welche die Wärme schlecht leiten und bedeckt sind (damit die auf der Oberfläche sich bildende Wasserschicht die Entstehung kleiner Krystalle verhindere). Von 25° C. abwärts erscheinen die Krystalle gefärbt.

Aus der aus dem „Boraxlake" gehobenen Erde liest man die Krystalle aus, laugt die Erde noch mit Wasser und verarbeitet Krystalle und Lauge weiter wie Tinkal.

Chemische Aufsicht, s. Allgem. Th. d. Abschn.

2) Verarbeitung von Boronatrocalcit.

Erzeugnisse und Verwendung. Borax und (wenig) Borsäure s. Allgem. Th. d. Abschn.

Rohstoff. Boronatrocalcit $B_4O_5(ONa)_2, 2B_4O_5.O_2Ca, 18H_2O$ s. Allgem. Th. d. Abschn.

Fabrikation. Boronatrocalcit wird entweder α) zunächst auf Borsäure verarbeitet, welche man dann in der Regel wie die aus natürlicher Borsäure gewonnene (s. d.) in Borax überführt.

Das durch Schlämmen von Gyps, Natriumsulfat und Kochsalz, welches ihm in grosserer Menge beigemengt ist, theilweis befreite Mineral wird mit concentrirter Salzsaure aufgeschlossen: $B_4O_5(ONa)_2 . 2B_4O_5.O_2Ca. 18H_2O + 6HCl = 12BO_3H_3 + 2CaCl_2 + 2NaCl + 3H_2O$ und darauf so viel heisses Wasser zugesetzt, dass die Borsaure gelost bleibt. Sie krystallisirt beim Erkalten aus und wird durch Waschen (mit kaltem Wasser) und Centrifugiren gereinigt.

Oder der Baronatrocalcit wird β) (meistens) feingepulvert durch Behandlung mit Sodalösung bei 60° C. (O. Löw) zersetzt: $B_4O_5(ONa)_2 . 2B_4O_5.O_2Ca. 18H_2O + 2CO(ONa)_2 = 3B_4O_5(ONa)_2 + 2CO.O_2Ca + 18H_2O$ Bei 100° C. verläuft nebenbei die Reaction: $B_4O_5(ONa)_2 + SO_2.O_2Ca$ (Verunreinigung des Materials) $= B_4O_5.O_2Ca + SO_2(ONa)_2$. Man trennt den Borax dadurch vom Natriumsulfat, dass man während der Krystallisation bei 35° C. (der Temperatur grösster Löslichkeit des Sulfates) die Lauge von den Krystallen abzieht. [Die Mutterlauge wird immer wieder zur Vermittelung neuer Umsetzungen zwischen Mineral und Soda verwandt].

Oder γ) das feingepulverte Mineral wird mit der zur Zerlegung des Calciumborates gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure zersetzt: $B_4O_5(ONa)_2, 2B_4O_5.O_2Ca, 18H_2O + 2SO_2(OH)_2 = B_4O_5(ONa)_2 + 8BO_3H_3 + 2SO_2.O_2Ca + 8H_2O$, und die vom Gyps getrennte Lösung mit Soda neutralisirt: $B_4O_5(ONa)_2 + 8BO_3H_3 + 2CO(ONa)_2 = 3B_4O_5(ONa)_2 + 2CO_2 + 12H_2O$.

3) Verarbeitung von vulkanischer Borsäure.

Erzeugnisse und Verwendung. Hauptproduct Borsäure und Borax. s. Allgem. Th. d. Abschn. **Nebenproduct** Ammonsulfat.

Rohstoff. Vulkanische Borsäure, s. Allgem. Th. d. Abschn.

Fabrikation. Uebersicht. Die borsäurehaltigen Wasserdämpfe werden durch Wasser absorbirt. Die wässrige Lösung concentrirt und filtrirt man und gewinnt daraus durch Krystallisation rohe Borsäure, aus der durch Umkrystalli-

sation mit Thierkohle reine Borsäure des Handels dargestellt wird. — Zur Gewinnung von Borax wird die rohe Borsäure in Lösung oder durch einen Schmelzprocess an Alkali gebunden. Das sich dabei entwickelnde Ammoniak gewinnt man als Nebenproduct. Durch Umkrystallisation wird der rohe Borax raffinirt.

Beim Absorbiren wie beim Concentriren geht viel Borsaure, von Wasserdampf fortgeführt, verloren. Calciumborat ist nicht schwerloslich genug, um eine Fallung der Borsaure als solches zugestatten.

Ausführung: Je 2—14 Fumarolen werden zur Absorption der Borsaure in ausgemauerte, mit Wasser gefüllte Becken (Lagonen), welche zur systematischen Absorption terassenförmig angelegt sind, gefasst. [Der Gehalt des Wassers einer grossen, naturlichen Lagone, eines Sees, wurde durch Abschneiden der Zuflusse und durch Abdammen des an Fumarolen armen Theiles von 0,05 Proc. auf 0,2—0,3 Proc. gebracht.] — Die Concentration der Losung geschieht durch die Warme (100° C.) von an Borsaure armen, übermauerten Fumarolen in über diesen angebrachten langen Bleipfannen, welche neuerdings, um niedrigere Temperatur halten und dadurch den Verlust an mit den Wasserdampfen flüchtiger Borsäure vermeiden zu konnen, durch Rohrenheitzung erwarmt sind; oder die Concentration geschieht in wellenformigen, mit Randern versehenen Bleibahnen, auf denen die Losung herabfliesst und (wie in den Pfannen) dabei die schwerloslichen fremden Salze (Gyps) absetzt. — Aus der filtrirten Lösung (1,07 spec. Gew.) krystallisirt in 24 Stunden die Borsaure mit 20 Proc. Verunreinigungen, davon 8 Proc. Ammoniak, wahrscheinlich in Gestalt von Magnesiumdoppelsulfat. — Sie wird zur Darstellung von Borsaure (fast allgemein ohne Verwerthung des Ammoniaks, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Zur Ueberfuhrung in Borax tragt man die rohe Borsaure entweder (in Frankreich) allmalig (zur Zeit 5 Kg., im ganzen etwa 1 Tonne) in eine siedende Lösung von Soda (1,2 T.) ein. Das entweichende Ammoniak wird in Schwefelsaure aufgefangen. Die Losung verarbeitet man, nachdem sie sich abgesetzt hat, entsprechend der von Tinkal. Das letzte Mutterlaugensalz geht in die Glasfabrikation. Oder (in England) wird die rohe Borsaure mit ($^1/_3$ Gewichtstheil) calcinirter Soda in einem Muffelofen zusammengeschmolzen und das entweichende Ammoniak verdichtet. Die Schmelze laugt man aus und verarbeitet die Lösung davon gleichfalls wie die von Tinkal. Zur Beseitigung des aus dem eisernen Laugenkessel sehr haufig in die Lauge gelangenden Eisenhydroxyds wird etwas Sodaruckstand (S. 414) zugesetzt. Kleine Mengen von gleichzeitig sich bildendem Calciumborat reissen das entstandene Eisensulfid mit nieder.

Die **Verarbeitung des Stassfurter Boracits** auf Borsäure (Jannasch in Bernburg) gleicht der des Boronatrocalcits (Zerlegung durch Salzsäure). Die Einzelheiten des Verfahrens sind zur Zeit nicht bekannt.

XII. Verarbeitung von Chromeisenstein.*)

Erzeugnisse und Verwendung. 1) Zweifach chromsaures Kalium, Chromkali, Kaliumbichromat, Bikaliumpyrochromat $(CrO_2)_2O(OK)_2$. Dasselbe kommt in Gestalt der bekannten triklinoëdrischen, corallinroth gefärbten Prismen in den Handel. [Es ist auch hier wie beim Alaun (bislang erfolglos) versucht worden, das Kalium- durch das Ammonsalz zu ersetzen.] 2) (Seltener) gelbes oder neutrales Kaliumchromat $CrO_2(OK)_2$. Das Bikaliumchromat wird verwandt 1) zur Darstellung von Farben: a) Chromgelb und Chromorange (Bleichromat) als Deck- und als Zeugfarbe, b) Chromschwarz (mit Blauholz), c) Vert Guignet (Smaragdgrün) $Cr_2O_3, 2H_2O$, d) Chromoxyd und Quecksilberchromat für die Porcellanmalerei u. a.: 2) als Oxydationsmittel: a) in der Türkischrothfärberei, b) um auf indigblaugefärbtem Zeuge weisse Muster hervorzubringen, c) in der Theerfarbenfabrikation (Alizarin, Anilinviolett, Anilingrün), d) in der Zündrequisitenfabrikation (zur Zündmasse), e) zum Bleichen von Palmöl und anderen Fetten, f) zur Oxydation von Catechu, ferner zum Entfuseln des Branntweins und Reinigen des Holzessigs u. A. — Ein Gemisch von Bikaliumchromat und Leim (Chromleim) wird durch das Licht unlöslich gemacht, [in der Photographie benutzt, Talbot.]

Statistik. 1868 wurden in sechs Fabriken, davon zwei in Schottland, die anderen in Frankreich, Norwegen, Russland (am Ural) und Amerika 3000 T. Kaliumpyrochromat erzeugt (Persoz). White in Glasgow producirte allein 900—1200 T. — Seitdem sind Fabriken in Oestreich, an der Banater Militärgrenze u. a. O. erstanden.

Rohstoff. 1) Chromeisenstein, 2) Pottasche (bezhw. Ka-

*) Neueste Mittheilungen in Hofmann's Bericht über die Entwicklung u. s. w.

liumsulfat. 3) Aetzkalk (muss frei von Natrium und Magnesium sein). 4) englische Schwefelsäure.

Chromeisenstein. FeO, Cr_2O_3 oder $Cr_2O_2.O_2Fe$, eine derbe, eisengraue bis pechschwarze, fett- bis metallglänzende, krystallinische Masse, mit 31 – 58 Proc. Chromoxyd und bis zu 43 Proc. Bergart (Kieselsaure). Ein Theil des Chromoxyds ist durch Thonerde und Eisenoxyd, ein Theil des Eisenoxyduls durch Magnesia und Chromoxydul ersetzt. — Chromeisenstein findet sich verbreitet im Banat (reinste Sorte), in Norwegen (von dort werden jahtlich 160 T ausgeführt), bei Jekaterinenburg (auch sehr rein), in Griechenland, Shettlandsinseln, Amerika Neucaledonien u. a. O.

Fabrikation. Uebersicht. Der Chromeisenstein wird zur Bildung von Chromat mit Pottasche unter fortwährendem Luftzutritt auf starke Rothgluth erhitzt. Um an Alkali zu sparen, namentlich aber um die Masse breiig und dadurch dem atmosphärischen Sauerstoff zugänglicher zu machen, setzt man Kalk zu. Ohne Anwendung des letzteren schmilzt das Alkali und der Chromeisenstein sinkt in der Flüssigkeit zu Boden, wird also der Berührung mit der Luft entzogen. Es bilden sich in dem Röstprocess Kalium- und Calciumchromat, z. B.: $2FeO, Cr_2O_3 + 3CO(OK)_2 + CaO + 7O = 3CrO_2(OK)_2 + CrO_2.O_2Ca + 3CO_2 + Fe_2O_3$, die man mit heissem Wasser auslaugt. Das Calciumchromat wird darauf durch Kaliumcarbonat oder Sulfat zersetzt: $CrO_2.O_2Ca + SO_2(OK)_2 = CrO_2(OK)_2 + SO_2.O_2Ca$, die abgezogene Lauge von Kaliumchromat, wofern man dieses (selten) gewinnen will, eingedampft und zur Krystallisation des Salzes erkalten gelassen. Für den häufigeren Fall der Erzeugung von Pyrochromat zersetzt man die Kaliumchromatlösung mit einer ausreichenden Menge Säure, z. B.: $2CrO_2.(OK)_2 + SO_2(OH)_2 = (CrO_2)_2O(OK)_2 + SO_2(OK)_2 + H_2O$, worauf sich der grösste Theil des Salzes sofort abscheidet. [Ein Theil Chromat erfordert etwa zwei Theile, ein Theil Bichromat zehn Theile Wasser zur Lösung]. — Früher glühte man (weit kostspieliger) den Chromatisenstein statt mit Kalk mit Salpeter.

Ausführung. In England wird der Chromeisenstein fein gemahlen und gesiebt, darauf (4½ Th.) in horizontalen Cylindern mit Kalikalk (9¼ Th.) gemischt. Den letzteren erhalt man durch Tranken von 7 Th. gebranntem Kalk mit einer Lösung von 2¼ Th. Kaliumcarbonat. Der Satz wird in 5 Ctm. hoher Schicht auf dem dem Feuer nächstliegenden, vorgewärmten Theile des Herdes eines Flammofens ausgebreitet und hier von der mittelst Dampfstrahlen auf den Herd geblasenen oxydirenden Flamme getroffen. Von Viertel- zu Viertelstunde wendet man die Masse, um der oxydirenden Luft eine neue Oberfläche zu schaffen, mit einem pflugartigen Instrumente

um. Nach zwei Stunden kommt sie auf den hinteren Theil des Herdes, um einer neuen Beschickung Platz zu machen. In vier Stunden ist der Process beendigt, sind fast 90 Proc. des Chromoxyds oxydirt. Die grünlichgelbe Masse besteht aus Kalium und Calciumchromat, überschüssigem Kalk, Kaliumsilicat und Eisenoxyd. Sie wird in Auslaugetrogen systematisch mit einer heissen, gesättigten Lösung von Kaliumsulfat behandelt. Dieses setzt sich in gewünschter Weise mit dem Calciumchromat (s. o.) um, wobei eine gesättigte Kaliumchromatlösung entsteht. Man lässt die letztere sich klären und versetzt sie mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure, wobei gleich Dreiviertel des entstandenen Bichromates sich ausscheiden. Dasselbe wird bei 21° C. aus einer Lösung von 1,120 Volgew. umkrystallisirt. Die viel Kaliumsulfat enthaltende Mutterlauge benutzt man, um neue Mengen des Röstproductes (wie oben) auszuziehen. Der Alkaliverlust beträgt bis zu 10 Proc.

Andere Vorschläge zur Verarbeitung des Chromeisensteins haben keinen allgemeinen Eingang gefunden. Ward empfiehlt zur Beschleunigung des Vorganges, zur Ermöglichung desselben bei niedrigerer Temperatur, in Folge dessen Ersparniss an Brennstoff und Schonung des Ofens, dem Rohstoff Flussspath zuzusetzen. — Jacquelain (schon früher Stromeyer) will, um Alkaliverluste zu vermeiden, um die Masse leichter im Ofen wenden zu können und den letzteren zu schonen, den Chromeisenstein nur mit Kalk glühen und das gebildete Calciumchromat in gewöhnlicher Weise in Calciumpyrochromat und dann durch ein Kaliumsalz in Kaliumpyrochromat überführen. — Noch besser setzt man nach Tilghmann (von Schwarz durch Versuche bestätigt) dem Gemisch von Chromeisenstein und Kalk gleich Kaliumsulfat zu. Dann entsteht sofort Kaliumchroma , welches sich leichter ausziehen lässt als das Calciumsalz — Nach Booth wird der Chromeisenstein mit Kohle geglüht, um dem Eisenoxyd seinen Sauerstoff zu entziehen. Man laugt das reducirte Eisen mit Schwefelsäure aus und verwandelt das zurückbleibende Chromoxyd in gewöhnlicher Weise in Chromat. Dadurch wird einmal Chromoxyd in einen feiner vertheilten, für den oxydirenden Sauerstoff daher zugänglicheren Zustand übergeführt, ferner alles sonst auch Sauerstoff absorbirende Eisen vorher beseitigt und endlich dieses in Gestalt von Vitriol gewonnen. — Nach Tilghmann behandelt man auch ein Gemisch von fein vertheiltem Chromeisenstein, von Kreide und Kalium- oder Natriumchlorid in einer stark erhitzten Retorte mit Luft und überhitztem Wasserdampf: $Cr_2O_3 + 4KCl + 2H_2O + 3O = 2CrO_2(OK)_2 + 4HCl$. Ferner soll sich nach demselben durch Glühen von Chromeisenstein mit Kalk und Feldspath Chromat darstellen lassen.

Register.

Allg., einer Seitenzahl vorgesetzt, bedeutet Allgemeines
Eigsch " " " " Eigenschaften.
Fabr " " " " Fabrikation
Prüf. " " " " Prüfung

Berichtigungen.*)

Seite 62 in der Tabelle statt Holz 65,25 Proc. Wasserstoff muss es heissen: 5,25 Proc. Wasserstoff.

„ 77 Zeile 9 von unt. statt nebenstehend muss es heissen: umstehend.

„ 77 Zeile 19 von oben statt Blancfix muss es heissen: Blanc fixe.

„ 146 Zeile 3 von oben statt: oft Gold, Platin; selten: Silber, Kupfer, Wismuth muss es heissen: oft: Gold, Platin, Wismuth: selten: Silber, Kupfer.

„ 183 Zeile 7 von oben statt Fig. 31 muss es heissen: Fig. 32.

„ 208 unterste Reihe statt die pulverige muss es heissen: die in pulveriger.

*) Herr Dr. A. Brückner hatte die Güte, dem Verf. bei der Durchsicht der Aushängebogen behülflich zu sein.

ZWEITE HÄLFTE.

FABRIKATION DER ENDPRODUCTE.



Vorwort zu Band II.

Der Umstand, dass bei Abfassung des vorliegenden Bandes eine grössere Anzahl von Gelehrten und Technikern in entgegenkommenster Weise ihren Rath und ihre Auskunft zur Verfügung gestellt haben, macht es dem Unterzeichneten zur angenehmen Pflicht, an dieser Stelle seinen verbindlichsten Dank hierfür auszusprechen. Vor allem seien genannt die Herren Dr. Benrath (für Glas), Dr. Bischof (für Thonwaaren), Dr. Michaelis (für Cement und Gyps), Dr. Upmann (für Zünd- und Sprengstoffe), Dr. P. Wagner (für Düngstoffe), Dr. Deite (für Fett), Dr. Jena (für Zucker), Prof. Roesler und Dahlen (für Wein), Prof. Lintner und Aubry (für Bier), Dr. Delbrück (für Spiritus), Prof. Bronner (für Essig), Prof. Rich. Meyer (für Farbstoffe und Färberei), Dr. Eitner (für Gerberei), Dr. Marasse (für Leim).

Ganz besonders ist Verfasser aber Herrn Dr. Landgraf für das von demselben gewährte Material zu den wirthschaftlichen Betrachtungen verpflichtet.

Auch der Dank an die Herren Prof. H. Hübner, Prof. Kraut, Prof. Liebermann, Prof. Neubauer, Prof. Cl. Winkler, Prof. Stohmann, Director Fr. Goldschmidt, Prof. Gnehm, Prof. Haas, Dr. Reinh. Hoffmann, Fabrikant F. Kalle, Fabrikant J. Papst, Prof. L. v. Wagner, Dr. Ebell, Dr. Aron, Ingenieur Stegmann und die zahlreichen Männer aus der Praxis,

deren Rath und Beistand von grossem Werthe war, möge hier ausgesprochen werden.

Die Thatsache, dass der wirthschaftliche Gesichtspunkt in der Mehrzahl der in diesem Theile behandelten Industrien (z. B. in den Gährungsgewerben) eine besonders wichtige Rolle spielt, ist Veranlassung gewesen, die vier Capitel-Abtheilungen Erzeugniss, Rohstoff, Fabrikation, Aufsicht durch eine fünfte „Allgemeines", welche wirthschaftliche, statistische, geschichtliche u. s. w. Notizen enthält, zu ergänzen.

Die zahlreichen Privatmittheilungen aus den oben angeführten und noch manchen anderen Quellen*) haben verschiedentlich zu einem Hinausgehen über den von vornherein bestimmten Umfang des Buches und zugleich zu einer gewissen Ungleichmässigkeit der verschiedenen Capitel geführt; es war leider nicht möglich, auf allen Gebieten gleich gründliche und sichere Auskunft zu gewinnen. Dies zeigt sich u. A. auch in den Abbildungen, deren der vorliegende Band unverhältnissmässig mehr neue enthält als der erste. Verf. glaubte überall da, wo ihm zuverlässiges und namentlich neues Material zu Gebote stand, den ursprünglichen Rahmen überschreiten zu dürfen.

Manche Industrieen sind noch so wenig wissenschaftlich durchdrungen und geklärt, dass sich die Darstellung auf eine blosse Aneinanderreihung der vorliegenden Mittheilungen beschränken musste. — Vielleicht wird man einige „kleinere Industrien", welche in anderen technischen Lehrbüchern behandelt sind, vermissen. Eine strenge Beschränkung auf die Grossindustrie (s. Vorwort zu Band I) war aber nothwendig, wenn nicht aus der chemischen Technologie eine s. g. technische Chemie,

*) Verf. verdankt dieselben grösstentheils der Herausgabe der Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe, Berlin, Oppenheim.

d. h. ein Lehrbuch der Anwendungen chemischer Gesetze und Reaktionen in Kunst, Gewerbe u. s. w. werden sollte.

Einem etwaigen Vorwurf über häufigere Wiederholungen möge durch den Hinweis begegnet werden, dass das Buch auch zum bequemen, d. h. viele Verweisungen vermeidenden Nachschlagen brauchbar sein sollte. So musste z. B. in der Zuckerindustrie die Art der Besteuerung und ihr Einfluss auf die Fabrikation im allgemeinen Theile, beim Rohstoff, beim Rübenbau, bei der Samenwahl u. s. w. und mehrfach beim Betrieb betont werden.

Im vorliegenden Bande hat auch die einheitliche Bezeichnung der deutschen Münzen, Maasse u. s. w. benutzt werden können. — Neben den allgemein nach Celsius angegebenen Temperaturgraden sind in denjenigen Industrien, welche noch nach Réaumur rechnen (z. B. für die Verzuckerungstemperatur) häufig die letzteren beibehalten. Wo nicht ausdrücklich angegeben, sind Grade nach Celsius gemeint.

Dem (beide Bände umfassenden) Register ist eine Liste der gebräuchlichsten technischen Bezeichnungen, die jedoch auf Vollständigkeit keinen Anspruch erhebt, mit Hinweisungen auf den erklärenden Text angehängt.

Für Hülfeleistung bei den Correcturen u. s. w. ist Verf. noch dem Herrn Stud. Kronberg verpflichtet.

Die Verspätung im Abschlusse des Buches wolle man durch eine fast dreijährige Krankheit des Unterzeichneten entschuldigen.

Göttingen, December 1878.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

I. Glas.*)

Allgemeines. Wirthschaftliches. Oekonomisch wichtig ist das Tafelglas dadurch, dass es künstlich erwärmten Räumen das Tageslicht gewährt. Hierdurch werden viele Verrichtungen, die eine höhere oder niedrigere Temperatur bedingen (z. B. Kunstgärtnerei), erst möglich. Hohlglas liefert die mannigfaltigsten Gefässe, deren Hauptvorzug ihre Widerstandsfähigkeit gegen stofflich zersetzende Einflüsse und dadurch, wie durch die Durchsichtigkeit bedingt, Reinlichkeit ist. Glasgefässe, Flaschen und Gläser verdrängen daher mehr und mehr die Gefässe aus Steingut u. s. w., z. B. bei der Versendung von Mineralwässern. Von unberechenbarem Werthe ist das Glas für die naturwissenschaftliche Forschung. Es ist Thatsache, dass eine künstliche Belastung der Hohlglasproduktion die Entwickelung der Naturwissenschaften augenfällig in England lange Zeit zurückgedrängt hat. Der Hauptübelstand des Glases ist seine Zerbrechlichkeit, daher dem Hartglase, sobald seine Fabrikation die Kinderschuhe ausgetreten hat, eine ausgedehnte Verwendung bevorsteht. Wie in neuerer Zeit allgemein das Streben herrscht, durch Massenproduktion bessere und deshalb theurere Produkte dem allgemeinen Gebrauche zugänglich zu machen (z. B. Bessemerstahl), so sucht man auch das die andern Sorten übertreffende, durch Guss hergestellte Spiegelglas mehr und mehr einzuführen, z. B. zur Verglasung von Werk-

*) Ausführlich in: Benrath, d. Glasfabrikation. Braunschweig 1876. — Verf. ist Hrn. Dr. Benrath und Dr. P. Ebell für deren freund-liche Ertheilung von Auskunft sehr verpflichtet. Beiträge zu der wirthschaftlichen Betrachtung verdankt Verf. Hrn. Dr. Landgraf (Stuttgart), die Abbildungen Hrn. Ingenieur Alexander Mallickh (Schreiberhau).

stätten, Fabrikräumen, Treibhäusern, Bahnhöfen, Passagen, Schaufenstern, zu Flurbelegen, zur Auslegung von Bottichen in der Färberei und von Gährungsgefässen. Es würde das geblasene, weniger schöne Tafelglas unfehlbar ganz verdrängen, wenn man ohne Schliff und Politur im Stande wäre, ganz glatte, ebene Platten zu giessen.

Die Glasfabrikation bedingt eine Reihe ökonomischer Bedürfnisse. Die Billigkeit des Glases setzt billigste Frachtmittel und Frachttarife der Rohstoffe voraus, die Glasproducenten standen deshalb in erster Reihe der den Pfennigtarif Fordernden. — Derselbe Grund fordert billige Arbeitskräfte. Die Glasproducenten bekämpften die deutsche Gewerbeordnung, so weit sie die Verwendung jugendlicher Arbeiter beschränkt, weil angeblich die Erlernung der Glasmacherei ein gewisses jugendliches Alter voraussetze und der Mangel dieser jugendlichen Arbeitskräfte die deutsche Glasindustrie dem Auslande gegenüber unconcurrenzfähig mache. Das deutsche Gewerbegesetz hat aber doch, nach den Berichten der Fabrikinspectoren, in Schlesien die Nachtarbeit in den Glashütten beseitigen helfen, und zwar dadurch, dass in der Nacht nur geschmolzen wird, die eigentliche Glasblaserei der Tagarbeit vorbehalten bleibt. Die Löhnungsart spielt in dieser Frage eine grosse Rolle. Der Glasbläser hält sich seinen Gehilfen selbst, den er natürlich am billigsten in einem eigenen oder fremden Kinde findet, der hohe Lohn ist für den Gehülfen mit berechnet. Abschaffung der Kinderarbeit würde also eine bedeutende Lohnerhöhung bedingen. — Die Gewerbeordnung bestimmt, dass die Wirthschaftspolizei auch noch in andern Stücken über die Glashütten zu wachen hat. Nach §. 16 sind diese Anstalten in ihrer Anlage von der Genehmigung der Verwaltungsbehörde abhängig. Nach §. 107 hat der Arbeitgeber die Pflicht, auf seine Kosten alle diejenigen Einrichtungen herzustellen und zu unterhalten, welche mit Rücksicht auf die besondere Beschaffenheit des Gewerbebetriebs zur thunlichsten Sicherung der Arbeiter gegen Gefahr für Leben und Gesundheit nothwendig sind. Als Folge hiervon kommt das Haftpflichtgesetz für die Glashütten zur vollen Geltung.

Die Entwicklung der Glasproduktion ist in den einzelnen Ländern eine verschiedene. Sehr ausgebreitet ist sie in Oesterreich (Böhmen mit 289 Glashütten), in Deutschland (350 Glashütten), besonders in der Rheinprovinz und Schlesien für Tafelglas, in Saarbrücken und Berlin für Flaschenglas, in Rheinland und in der Lausitz für weisses Hohlglas, in Fürth und dem bayrischen Wald für geblasene Spiegel, in der Lausitz für Beleuchtungswaaren aller Art. Grossbritannien hat 213 Glashütten in Staffordshire, Yorkshire, Birmingham (grösseste Tafelglasfabrik der Welt) und London (für das berühmte Flint-Glas). Frankreich besitzt 175 Glashütten. (Höchste Entwicklung der Fabrikation far-

biger Glastafeln und Glasbijouterien in Paris und Saumur.) Belgien herrscht in 80 Glashütten (meist im Hennegau) mit seinem Fensterglase auf dem Weltmarkte. In Europa giebt's überhaupt ungefähr 1500 Glashütten. Grosse Spiegelglasfabriken befinden sich in **Deutschland**: Aachen, Stollberg, Waldhof (b. Mannheim), Obersalzbrunn (Oberschlesien), Freden (Hannover), Schalke (Westfalen), Gelsenkirchen (Westfalen); in **Frankreich**: St. Gobian, Chauny, Montluçon; in **England**: Manchester, Blackwall b. London, St. Helens u. a.; in **Belgien**: Floreffe und St. Marie d'Oignies, Courcelles, Roux.

Was die **Verbreitung deutscher Glaswaaren** betrifft, so wurde jüngst in dem Gutachten deutscher Handelskammern festgestellt, dass Hohlglas nach Russland, Frankreich, Holland, Belgien, Dänemark, England, der Schweiz, Schweden, Norwegen, selbst nach Oesterreich eingeführt wird; Spiegelglas nach Russland, Dänemark, Holland, Nordamerika und Frankreich; sonstige Glaswaaren, besonders Beleuchtungsartikel, nach allen Ländern der Erde, einige kleine überseeische Inselstaaten ausgenommen. In der Darstellung von Glas für chemische Untersuchungen ist noch heute Deutschland unübertroffen.

Die **Verzollung** des Glases im deutschen Zolltarife ist folgende: Grünes Hohlglas (Glasgeschirr) frei; weisses Hohlglas, ungemustertes, ungeschliffenes oder nur mit abgeschliffenen Stöpseln, Böden oder Kanten, Fenster- und Tafelglas in seiner natürlichen Farbe, Behänge zu Kronleuchtern, Glasknöpfe, Glasperlen, Glasschmelz für 50 kg 2 ℳ; gemustertes, massives weisses Glas für 50 kg 8 ℳ; Spiegelglas, rohes, ungeschliffenes für 50 kg 1,50 ℳ; geschliffenes, belegt oder unbelegt 50 kg 12 ℳ; farbiges, vermaltes oder vergoldetes Glas ohne Unterschied der Form und Glaswaaren in Verbindung mit andern Materialien für 50 kg Glasmasse 12 ℳ; Glasröhren, Glasstangelchen und Glasplättchen ohne Unterschied der Farbe, wie sie zur Perlenbereitung, Kunstglasbläserei, Knopffabrikation gebraucht werden, sowie Glasurmasse, frei. Die von Deutschland abgeschlossenen **Handelsverträge** werden für die Glasindustrie als günstig betrachtet.

Die **Transportkosten** für Glas müssen niedrig sein, da Glas bei grosser Raumerfüllung nur geringen Tauschwerth besitzt und doch ist der Transport der Zerbrechlichkeit wegen schwierig. Für praktische Winke in dieser Beziehung darf auf die Berichte deutscher Handelskammern verwiesen werden.

Die Spiegelscheiben der Schaufenster in den grossen Städten verlangen des hohen Preises wegen, das Fensterglas beansprucht überhaupt seiner Zerbrechlichkeit wegen einen ökonomischen Schutz bei Unglücksfällen. Dieser Gedanke hat sich in der Hagelversicherung, sowie in der Spiegelglasversicherung verwirklicht. Die Prämiensätze sind nach den verschiedenen Gefahrenklassen verschieden. In Deutschland bestehen für diesen Zweck: die Frankfurter Glasversicherungsgesellschaft, die brandenburger Spiegelglasversicherung, die allgemeine Spiegelglasversicherungsgesellschaft in Mannheim, endlich die stuttgarter Spiegel- und Fensterglasversicherungsgesellschaft.

Durch die Fenstersteuer ist in Frankreich noch heute, früher auch in England, das Glas, wenigstens indirekt, auch für die Zwecke des Staatshaushalts herangezogen.

Geschichtliches. Schon 2000 v. Chr. ist in Egypten (Theben) die Glasmacherkunst geübt, später hat sie sich besonders in Alexandrien entwickelt und ihre Erzeugnisse nach dem Auslande gebracht. Sie wurde vielleicht von den Phöniziern nach Tyrus und Sidon verpflanzt und gelangte vermuthlich von dort nach Italien, besonders nach Rom. Sicher ist, dass Constantin I. im vierten Jahrhundert die sydonischen Arbeiter nach Byzanz zog, so dass von hier nach dem Falle des oströmischen Reiches die Glasmacherkunst nach Venedig übersiedelte. Venedig war während des ganzen Mittelalters durch seine Glaswaaren berühmt, das Herstellungsverfahren wurde ängstlich geheim gehalten. Schon damals machte aber dem venetianischen das, freilich weniger farblose, aber widerstandsfähigere, deutsche Glas Concurrenz. Ende des XVI. Jahrhunderts verfiel in Italien die Kunst. Sie kam namentlich nach Böhmen; auch Frankreich besass um diese Zeit, namentlich in der Normandie, eine ausgebreitete und entwickelte Glasindustrie, die vielleicht von der altgallischen herrührte, etwas später kam sie nach England und verbreitete sich dann über ganz Westeuropa. — Schon im Alterthum verwandte man dieselben Rohstoffe (aber natürliche Soda) wie heute und verstand das Glasblasen und das Glasfärben; besonders schwierig war nur die Herstellung ganz farbloser Waare. Tafel- und Spiegelglas blieben bis zur Regierungszeit der ersten römischen Kaiser unbekannt. Die Glasmacherei war mehr Kunst als Gewerbe,

diente mehr dem Luxus als dem allgemeinen Gebrauch*) und der Wissenschaft wie heute. Auch in neuerer Zeit ist indessen wiederum das Streben hervorgetreten, die Glasfabrikation der Kunst dienstbar zu machen.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Glas, das bekannte Silikat (s. a. Fabrikation).

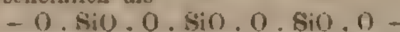
Nützliche Haupteigenschaften und Verwendung. Das Glas ist hart, glänzend, meist durchsichtig, seltener nur durchscheinend (Milch-, Alabasterglas), farblos oder gefärbt (buntes Glas), das Licht brechend. Es ist gegen stofflichzersetzende Einflüsse sehr widerstandsfähig und schwer schmelzbar, aber bei 600—800° C. so weich, dass es sich leicht formen lässt. Die Leichtverarbeitbarkeit des Glases wird noch durch sein geringes Wärmeleitungsvermögen unterstützt. Die grosse, (sprüchwörtliche) Sprödigkeit dicker Schichten (Empfindlichkeit gegen plötzlichen Temperaturwechsel und gegen Erschütterungen) hat man bei einigen Sorten neuerdings zu beseitigen gesucht (Hartglas). — Diese ausgezeichneten Eigenschaften bedingen die Verwendung des Glases in einer Ausdehnung, wie wenige Erzeugnisse der chemischen Industrie: zu Fensterscheiben und Spiegeln, zu Geschirr und Geräth (Gefässen) des täglichen Gebrauchs, der Industrie (z. B. Schwefelsäureconcentration) und des chemischen Laboratoriums, zu optischen Apparaten (Linsen), zur Anfertigung von Schmuck, Zierrath (Hämatinon, Aventurin, Astralit S. 23 ff.), von Perlen und künstlichen Edelsteinen (Strass, Granat, Rubin, Saphir). Die letzteren werden von solcher Schönheit dargestellt, dass sie von den echten nur durch die geringere Haltbarkeit zu unterscheiden sind.

Zusammensetzung. Mit dem Namen „Glas" wird ein amorphes Gemisch von Silikaten (und unter Umständen Kieselsäure) bezeichnet und zwar ein solches, welches neben einem (oder mehreren) einwerthigen (meist Kalium, Natrium) ein zweiwerthiges Metall (meist Calcium, 10—20 Proc.) enthält. Ob das Glas aus Erd-Alkalisilikat oder aus einem Gemenge von Erd- und Alkalisilikat besteht, ist noch nicht festgestellt (S. 7). Alkalisilikat allein ist in Wasser löslich

*) Zu Varus' Zeiten wurde in den römischen Schenken schon viel Glasgeschirr gebraucht.

(Wasserglas S. 47), Calciumsilikat ist nicht durchsichtig. Durchsichtige, alkalifreie Erdsilikate, z. B. Baryumcalciumgläser sind bei den Temperaturen, über welche die Technik verfügen kann, nur etwa bis zur Sättigung $SiO_2 . O_3R$ herstellbar. Diese Art Silikate werden aber schon durch schwache Säuren zersetzt. — Kalium oder Natrium fehlen nie im Glase. [St. Gobain hat versuchsweise ein alkalifreies Calcium-Baryumglas hergestellt.] Calcium ist durch Blei (Zink, Eisen, Mangan, Aluminium, Baryum, [Strontium] Magnesium) vertretbar, Kieselsäure wird nur selten theilweise durch Borsäure (in optischen Gläsern), durch Fluor oder durch Phosphorsäure ersetzt. Man hat vorgeschlagen, in den Bleigläsern das Kalium durch Thallium vertreten zu lassen. — Das Glas enthält meist verunreinigende Nebenbestandtheile aus den Rohstoffen und dem Material der Apparate, in denen es dargestellt wurde (Eisen, Aluminium, Natriumsulfat u. a.). Kieselsäure macht das Glas strengflüssig und beständig, die Alkalien erniedrigen den Schmelzpunkt (daher der Name „Flussmittel“ für dieselben) und zwar thut dieses Natrium mehr als Kalium. Sie machen das Glas weicher und leichter löslich. 1 Theil Alkali und 6 Theile Kieselsäure schmelzen nur im Gebläse, 1 Theil Alkali und $^1/_2$ Theil Kieselsäure schon bei Rothgluth. Natrium giebt dem Glase weniger Harte als Kalium. Calcium (wie Baryum, Magnesium und Aluminium) erhöhen den Schmelzpunkt, die Harte, Festigkeit und Widerstandsfähigkeit des Glases (Aluminium am meisten, Eisen und Mangan weniger als Calcium). Eisen und Mangan färben auch das Glas s. u. Blei macht das Glas leicht schmelzbar und so weich, dass es sich sehr leicht verarbeiten und schleifen lasst (Krystallglas). [Das gewöhnliche „Schleifglas“ (böhmischer Krystall, Kreideglas, ein Theil der böhmischen Steine und das Spiegelglas) sind übrigens bleifrei.] Blei verleiht der Glasmasse namentlich ein bedeutendes Brechungsvermögen, hohen Glanz und Farblosigkeit (optische Glaser). Ein Ueberschuss von Blei verursacht eine gelbliche Farbung. Dem Blei ähnlich wirken Zink und Wismuth. — Wegen des der Kieselsäure eigenthümlichen Vermögens, durch vielfache Condensationen und Isomerien zahlreiche und mannigfaltige Verbindungen hervorzubringen, sind Untersuchungen über die rationelle Zusammensetzung des Glases sehr schwierig. Zwei Gläser von gleicher Zusammensetzung können die mannigfachsten Silikate nebeneinander enthalten. Mitunter gelingt eine Trennung derselben durch Flusssäure, welche für verschiedene Silikate ein verschiedenes Lösungsvermögen besitzt. Benrath hat aus einer Vergleichung der vorhandenen zahlreichen Glasana-

lysen den Schluss gezogen, dass das Glas die Polysilikatgruppe wahrscheinlich als



$$- O . SiO . O . SiO . O . SiO . O -$$

enthalte und dass dann die beiden dasselbe bildenden Silikate in dem Verhältniss $5Si_3O_5 (O\overset{\prime}{R})_2, 7Si_3O_5 . O_2 \overset{\prime\prime}{R}$ vorhanden seien. An Stelle von $\overset{\prime}{R}$ befindet sich meist Kalium oder Natrium, an der von $\overset{\prime\prime}{R}$ meist Calcium, seltener und häufig nur zum Theil Blei, Zink, Baryum (Magnesium), Eisen, Mangan. Nach der Formel $5Si_3O_5 (OR)_2, 7Si_3O_5 . O_2 \overset{\prime\prime}{R}$ dargestelltes Glas entspricht einem „Normalglase". Alle vorhandenen brauchbaren Glassorten enthalten davon 87.5—94,5 Proc. [Benrath nimmt zur Erklärung des nie fehlenden Aluminiumgehaltes des Glases an, dass dieses Metall nicht in die eigentliche Zusammensetzung des Glases eintrete, sondern einfach als Thon (Aluminiumsilikat) gelöst sei. Aluminiumreiche Gläser dürften darnach nicht die Natur des Glases, sondern müssten die des Thongeschirrs besitzen.] — Ob das Glas ein sog. Doppelsilikat (Dumas) oder ein Gemenge verschiedener Silikate sei (Pelouze), ist ebenso schwierig zu entscheiden. Nach den neuesten Untersuchungen von Ebell liegt allen Gläsern ein nach einfachen Verhältnissen zusammengesetztes Silikat zu Grunde, das im Stande ist, bei hoher Temperatur Kieselerde, Metalle, Metalloxyde und andere zusammengesetzte Verbindungen, z. B. Fluormetalle, phosphorsaure Salze zu lösen, um mit denselben entweder amorph zu erstarren oder sie in wechselnder Form krystallisch abzuscheiden.

Allgemeine Eigenschaften. Härte. Glas wird nur durch Diamanten und harten Stahl (Feilen) geritzt. Die Härte ist an der Oberfläche grösser als im Kern. Am weichsten ist Bleiglas, härter Natrium-, noch härter Kaliumglas. Je kieselsäurereicher ein Glas ist, um so mehr Härte besitzt es. — Die *Durchsichtigkeit* des Glases wird beeinträchtigt durch die Einwirkung stofflich zersetzender Einflüsse (s. Widerstandsfähigkeit). Sie verschwindet auch beim sehr langsamen Erkalten und bei langandauerndem Erhitzen (Entglasung. Entglastes Glas (s. u.) ist kein Glas mehr, sondern ein Gemenge von Stoffen, welche Glas zu bilden im Stande sind). Lässt man geschmolzenes Glas sehr langsam erkalten oder durch langandauerndes Erhitzen erweichen,

so trübt es sich, wird immer undurchsichtiger, dichter, härter, aber weniger spröde als das gewöhnliche Glas, leitet die Wärme schlechter, aber die Electricität besser, wird dem Porcellan im Aussehen fast gleich, zeigt aber meist krystallinische Structur, wesshalb der erste Beobachter dieser Erscheinung, Réaumur, das entglaste Glas an Stelle des Porcellans (wegen der Umständlichkeit der Darstellung vergeblich) einzuführen suchte (Réaumursches Porcellan). Die Entglasung beruht auf der Ausscheidung eines Theiles des Silikates in Gestalt von kugel- oder sternförmig gruppirten oder faserigen Krystallen. Es gelingt leicht, auch im gewöhnlichen, amorphen Glase durch Behandlung (einer Glasplatte) mit Flusssäure, welche das amorphe Glas zunächst zersetzt und löst, mikroskopische Krystalle freizulegen, worauf zuerst Leydolt hingewiesen hat. — Nach Pelouze u. A. tritt die Entglasung um so leichter auf, je complicirter die Zusammensetzung des Glases ist und je mehr Kieselsäure und Magnesium (nicht aber Aluminium) dasselbe enthält; sie wird unterstützt durch die Gegenwart von Stoffen in der Glasmasse, welche bei der Temperatur, der man die letztere aussetzt, nicht schmelzen können. Der entglaste Theil enthält fast stets mehr Kieselsäure als der nicht entglaste. Er ist aber nicht unschmelzbar wie man früher (Dumas) glaubte. Dumas sah den Grund der Entglasung in der, namentlich durch Verlust von verflüchtigtem Alkali bedingten, Bildung neuer, bei der herrschenden Temperatur nicht flüssiger Verbindungen. Andere suchten ihn in einer molekularen Umlagerung, wobei schwerschmelzbare Silikate krystallinisch ausgeschieden würden. Wahrscheinlich besteht die Ursache darin (Benrath, Stohmann), dass die im geschmolzenen Glase vorhandenen Silikate verschiedenen Schmelzpunkt besitzen, dass dieselben bei rascher Erkaltung zu einer gleichartigen, amorphen Masse (übersättigte Lösung) erstarren, dass aber bei sehr langsamer Abkühlung oder bei einer langandauernden bestimmten Temperatur (Erwärmung bis zum Erweichen) die bei dieser Temperatur krystallisationsfähigen Theile sich abscheiden. Die Zusammensetzung derselben wird nach Zusammensetzung der Glasmasse und der Temperatur verschieden sein. Benrath hält sie für Kieselsäure bzgw. Feldspath. Beobachtungen (Siegwart und Schwarz), welche die gleiche Zusammensetzung der Krystalle und der amorphen Masse nachweisen, stehen nicht mit dieser Auffassung in Widerspruch, denn die Silikate können ja isomer sein. — — Undurchsichtigkeit findet auch statt, wenn das Glas Silikate von verschiedenem Lichtbrechungsvermögen enthält (Alabasterglas, beginnende Ausscheidung) oder wenn Stoffe, welche in der Kälte in der Glasmasse unlöslich sind, z. B. Phosphorsäure, darin vertheilt werden (Milchglas). — *Farbe des nichtgefärbten Glases.* Wiewohl die das Glas bildenden Silikate vollständig farblos sind, besitzen doch die meisten Glassorten einen von den Verunreinigungen der Rohstoffe, namentlich dem in diesen enthaltenen Eisen herrührenden, Farbenschimmer (meist grünlich). — Alle farblosen, manganhaltigen Gläser (also alle mit Mangan entfärbten), mit Ausnahme des nicht gefärbten Bleiglases und des mit blauem

Farbenton absichtlich versehenen farblosen („weissen“), erleiden durch Belichtung mit direktem Sonnenlichte eine Färbung, welche durch gelb, zwiebelroth in violett übergeht. Die Schnelligkeit der Färbung wächst mit der Intensität der Belichtung. Dass sie nicht durch die Wärmestrahlen bewirkt werde, beweist der Umstand, dass Erwärmung bei Lichtabschluss keine Färbung hervorbringt. Durch Erhitzen bis zur kaum sichtbaren Rothgluth wird die angenommene Farbe beseitigt, aber um bei neuer Belichtung wiederzukehren. Rothe, gelbe und grüne Glasschirme nehmen dem Lichte, indem sie die chemisch wirksamen violetten und ultravioletten Strahlen verschlucken (vernichten), seine färbende Kraft; blaues oder violettes Glas thut dieses nicht. Pelouze hat die Gelbfarbung auf die mit der Temperatur wachsende, bei Dunkelrothgluth aber wieder abnehmende, intensiv farbende Kraft des Natriumsulfids zurückgeführt. Er meint, das in jedem Glase vorhandene Natriumsulfat werde durch das gleichfalls nie fehlende Eisenoxydul zu Natriumsulfid reducirt. Bei starker Erhitzung verlaufe die Reaction aber rückwarts: $4 Fe_2O_3 + Na_2S = 8 FeO + SO_2(ONa)_2$ und bewirke so wieder Entfärbung. Die Violett und Purpurfarbung erklart er durch Bildung von Manganoxyd und -superoxyd aus dem stets vorhandenen Manganoxydul, welche durch das, unter Einwirkung der Sonne aus Eisenoxydul (s. o.) gebildete, Eisenoxyd veranlasst werde. Bei Erhitzung muss die Reaction gleichfalls im umgekehrten Sinne verlaufen. — Bontemps hebt dagegen hervor, dass ein Sodaglas sich stärker färbe als ein Glaubersalzglas. Er erklärt die Gelbfärbung durch Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd, die Violettfärbung durch Bildung von Manganoxyd, dessen Farbe die des Eisenoxyds verdecke. Die Uebergangsfarbe „zwiebelroth“ wurde durch eine Mischung von gelb (des Eisens) und violett (des Mangans) verursacht sein. — Schwerlich finden aber in der starren Masse so leicht derartige Oxydationen und Reduktionen statt. Die Erscheinung lasst sich wie ähnliche beim gefarbten Glase (s. d.) durch die Verwandelung gewisser Bestandtheile, welche zunachst nicht farben, in eine allotropische, die Farbung veranlassende Modifikation erklaren. (Molekularzustände.) — *Specifisches Gewicht.* Das spec. Gewicht des Glases ist um so höher, je langsamer das Glas erkaltet ist. Es hängt hauptsächlich von der Zusammensetzung des letzteren ab. Bleiglas ist schwerer als alle anderen. — Die *Lichtbrechung* wächst mit dem specifischen Gewichte. Bleiglas besitzt das stärkste Lichtbrechungsvermögen. Mit demselben wächst aber auch die Lichtzerstreuung. Die Strahlenbrechung ist bei langsam gekühltem Glase einfach, bei rasch gekühltem oder gepresstem doppelt. Setzt man,*)

*) Nach R. v. Wagner.

den luftleeren Raum als Einheit, so ist der Brechungsexponent des glasglänzenden Bergkrystalles = 1,547, der des Diamanten = 2,506. Bei Crownglas von Fraunhofer von 2,52 specifischem Gewicht ist der Brechungsexponent = 1,534 — 1,544, bei Flintglas von Fraunhofer von 3,7 spec. Gew. = 1,639, bei Thalliumglas von Lamy = 1,71 — 1,965. — *Widerstandsfähigkeit des Glases gegen stofflich zersetzende Einflüsse.* Wasser wirkt, wenn auch langsam, zersetzend auf das Glas. Befeuchtetes Pulver einer jeden Glasart reagirt alkalisch (Pelouze). Farblose Scheiben werden, atmosphärischem Wasser (welches bekanntlich CO_2 u. NH_3 enthalt) ausgesetzt, matt irisirend (blind). Das Wasser entzieht dem Glase zuerst Alkali-, dann Calciumsilikat, wäscht diese fort und lässt Kieselsäure in dünner Schicht zurück. Diese bewirkt das Irisiren, sie lässt sich durch Waschen mit verdünnter Flusssäure beseitigen. Geht die Zersetzung weiter, so schuppt sich die Oberfläche des Glases ab; leicht können dünne Schüppchen mechanisch abgestossen werden. Diese zeigen dann schöne Interferenzfarben, welche in schönster Pracht oft auf antiken Gräberfunden von Glas zu sehen sind. Die Angreifbarkeit des Glases durch Wasser wächst mit dem Alkaligehalt des ersteren und mit der Höhe der Temperatur. Bei hoher Temperatur und starkem Drucke wird Glas durch Wasser vollständig zersetzt (Daubré). Alkalische Lösungen wirken weit kräftiger ein als Wasser, und zwar um so mehr je concentrirter sie sind. Sie greifen schon in geringer Menge stark an. Von den Salzen bewirken diejenigen eine stärkere Zersetzung als Wasser, deren Säuren unlösliche Calciumsalze bilden, alle andern eine schwächere. Bei Einwirkung kochender Lösungen verschiedener Stoffe nimmt nach Emmerling die Zersetzung des Glases mit längerem Gebrauch ab, dagegen mit der Temperatur zu. — Kaliumglas ist widerstandsfähiger, besonders gegen Säuren, als Natriumglas. Alkalicalciumglas ist widerstandsfähiger als Bleiglas. — Beim „Angreifen" des Glases durch die verschiedenen eben besprochenen Stoffe gehen die Bestandtheile nicht in demselben Verhältnisse in Lösung, in dem sie im Glase enthalten sind. Das Alkali wird der Glasmasse fast vollständig entzogen. — Die Vorschrift zu einer Masse, welche gegen stofflich zersetzende Einwirkungen sehr widerstandsfähig ist, hat Stas (s. u. bei Fabrikation) gegeben. — Einen bestimmten

Schmelzpunkt besitzt das Glas nicht. Bei 600—800° (Rothgluth) ist es schon teigartig, weich, klebt wie Pech aneinander und lässt sich dann leicht verarbeiten. Bei 1200° beginnt es zu schmelzen, bei 1500—2000° erreicht es die grösste Dünnflüssigkeit. — Die *Sprödigkeit* des Glases ist um so grösser, je dicker die Schicht ist, je weniger gleichmässig u. je rascher das Glas abgekühlt wurde. Geschieht dieses sehr rasch, z. B. durch Einführen einer dem Schmelzofen entnommenen Glasprobe in kaltes Wasser, so findet die Temperaturerniedrigung der äussersten Glasschicht wegen des schlechten Wärmeleitungsvermögens des Glases viel rascher als die der inneren statt. Die die Temperaturerniedrigung begleitende Zusammenziehung kann wegen der Schnelligkeit derselben in der äussersten Schicht lange nicht in dem Maasse erfolgen als in der inneren, viel langsamer erstarrenden. In Folge dessen besteht eine der Schnelligkeit der Abkühlung proportionale Spannung innerhalb solch rasch gekühlter Glasmassen (*Glasthränen* und *Bologneser Flaschen*). Es wird in denselben daher eine Trennung aller Theilchen, eine Zertrümmerung erfolgen, sobald dazu an einer Stelle ein Anstoss gegeben ist (Abbrechen der Spitze der Glasthränen, starke Erschütterung an einer Stelle der Innenseite der Bologneser Flasche). — Im Widerspruch mit dieser Erklärung steht die Beobachtung von Vogel und de Luynes, nach denen durch Entfernen der Spitze einer Glasthräne mittelst Flusssäure kein Zerfallen eintrat. Luynes beobachtete das Zerfallen, sobald der dickere Theil der Thränen von der Säure berührt wurde. Löste man aber den dickeren Theil für sich durch Flusssäure, so blieb der Schweif unversehrt. War die äusserste Schicht des dickeren Theiles durch Flusssäure fortgenommen, so liess sich durch Abbrechen des Schweifes kein Zerfallen mehr bewirken. In dem *elastischen* oder sogen. *Hartglase* ist die Härte rasch gekühlter Glasmassen mit den Eigenschaften bestgekühlter verbunden. — Auf dem schlechten *Wärmeleitungsvermögen* des Glases beruht einerseits mit die Leichtverarbeitbarkeit desselben (das Glas bleibt lange weich), andererseits gründet sich darauf aber auch die Leichtigkeit desselben zu springen, indem durch plötzlichen Temperaturwechsel eine ungleiche Spannung eintritt. — *Farbung des Glases.* Das Glas wird bekanntlich besonders durch einige schwere Metalle und deren Oxyde und zwar, durch die verschiedenen Oxydationsstufen derselben häufig verschieden, gefärbt. Kobaltoxyd färbt blau, Manganoxyd färbt violett, Kupfer und Gold roth, Silber, Antimon (in bleireichen Emaillen), Uranoxyd (ebenso Kohlentheilchen und Natriumsulfid) gelb, Kupfer-, Chromoxyd und Eisenoxydul färben grün, Eisenoxyd färbt braun, Zinnoxyd (ebenso

Knochenasche) machen undurchsichtig und bedingen dadurch ein weisses Aussehen. [Die durch verschiedene Metalle hervorgebrachten gleichen Farben (z. B. grün durch Kupfer, Chrom und Eisen, roth durch Kupfer und Gold) besitzen nicht denselben Ton.] — Durch verschiedene Höhe der Temperatur, durch langsames oder rasches Erkaltenlassen der Glasmasse vermag dasselbe Metall eine ganze Reihe verschiedener Färbungen hervorzubringen. So wird undurchsichtiges Glas durch Eisenoxyd purpuroth, bei Erhöhung der Temperatur orange gefärbt. Das durch Eisenoxydul für gewöhnlich grüngefärbte Glas lässt sich durch sehr gesteigerte Temperatur in blaues verwandeln. Mangan färbt Natrongläser weissroth, Kaligläser violett, es erzeugt ferner bei Gegenwart von viel Eisen roth und gelb. Kupfer färbt gar nicht oder schön rubinroth, oder dunkel-undurchsichtigroth oder erzeugt braune, undurchsichtige, aber mit glänzenden Flittern durchsäte Gläser (Hämatinon, Aventurin S. 5); ähnlich wirkt Gold. Am merkwürdigsten ist die Erscheinung, dass goldhaltiges Glas (ähnlich verhalten sich kupfer- und silberhaltiges) nicht nur beim Schmelzen und Verarbeiten, sondern auch beim Erkalten farblos bleibt. Wärmt man es dann aber schwach zu kaum bemerkbarer Rothgluth an (Anlaufenlassen), so wird es zunächst matt rosenroth, dann immer intensiver, zuletzt rubinroth. Durch Erhitzung auf Weissgluth lässt sich die Farbe wieder beseitigen, durch darauf folgendes Anwärmen wieder hervorrufen. Die Annahme verschiedener Oxydationsstufen (Splitgerber, Rose) reicht zur Erklärung dieses Verhaltens nicht aus. Alle Goldsalze werden z. B. schon durch schwache Erwärmung unter Abscheidung von Gold zersetzt. Schubarth, Bontemps, Stein und neuerdings Knapp und seine Schüler (Müller und namentlich Ebell) erklären die Thatsache durch Annahme verschiedener, mit den wechselnden Temperaturen veränderlicher, molekularer Zustände der färbenden Metalle in der Glasmasse (Allotropie). Nach im Knapp'schen Laboratorium ausgeführten Versuchen sind bei Weissgluth die Lösungen aller Metalloxyde und Metalle in der Glasmasse farblos. Beim raschen (gewöhnlichen) Erstarren ist die Zeit zur Ermöglichung des Ueberganges in andere allotropische Zustände zu kurz. Das Glas bleibt desshalb wie in der Weissgluth farblos. Lässt man aber die farblose, glühende Masse sehr langsam erkalten, so erhält man jene getrübten Gläser: Aventurin, Hämatinon, leberfarbiges Goldglas u. s. w. Niemals entsteht die rubinrothe Färbung, weil diese nur unter der Krystallisationstemperatur möglich ist. Beim umgekehrten (gewöhnlich eingeschlagenen) Verfahren der Wiedererwärmung zur Hervorrufung der Farbe zeigen sich zunächst (bei schwacher

Rothgluth) die Anlauffarben: Gold- und Kupfergläser werden rubinroth, Silbergläser schon gelb. Steigert man die Temperatur, so erscheint das Goldglas leberartig, Kupferglas bildet, je nachdem die Temperatur höher oder niedriger war, eine blutrothe, durch zahllose, kleine Krystalle gefärbte Masse (**Hämatinon**) oder eine bräunliche, durch grosse Krystalle getrübte (**Aventurin**). Silberglas erhält nebelförmige, wolkenartige Ausscheidungen, Bleiglas wird durch Metallabscheidung schwarz; durch Steigerung der Temperatur bis zur Weissgluth werden alle Metalle wieder farblos gelöst. — In entsprechender Weise lässt sich die **Färbung und Farbenveränderung des Glases** durch das Licht erklären. **Filligran-, Petinet-, Fadenglas, Millefiorigläser, Glasincrustationen, Glasperlen, marmorirtes Glas** u. s. w. s. bei **Fabrikation**.

Eintheilung der verschiedenen Glasarten. [Die einfachen Alkalisilikate (Wasserglas), denen das Kennzeichen „Glas" nicht eigen ist (s. o.) sind im folgenden häufig mit eingeschlossen.] Man kann von vier Gesichtspunkten ausgehen. **a)** Auf Grund der verwandten Rohstoffe (Temlinsen). 1) Kali-Bleioxydsilikate (Flintglas, Krystall und Strass). 2) Natron-Kalksilikate, oder Kali-Natron-Kalksilikate (das gewöhnliche Fensterglas, das englische Kron- und Spiegelglas). 3) Kali-Kalksilikate (das deutsche und französche Kronglas und das schwerschmelzbare böhmische Glas). 4) Natron-, Kalk-, Thonerde-, Eisensilikate (das gewöhnliche Flaschenglas). — **b)** Nach Art der Zusammensetzung (R. v. Wagner). 1) Kalium-Calcium-Glas oder böhmisches Krystallglas. Dasselbe ist vollkommen farblos, äusserst strengflüssig, hart und durch chemische Beständigkeit ausgezeichnet. Das Spiegelglas ist häufig ein Gemisch von dieser Glassorte mit der nachfolgenden. 2) Natrium-Calcium-Glas, französisches Glas, Fensterglas. Dasselbe ist etwas härter als das vorige, weniger strengflüssig und zeigt die, allem Natriumglase eigenthümliche, bläulich-grüne Färbung. Das zu optischen Zwecken dienende Crownglas gehört hierher. 3) Kalium-Blei-Glas, Krystall- oder Klingglas. Dasselbe ist weich und leicht schmelzbar; es zeichnet sich durch hohes specifisches Gewicht, Glanz, Lichtbrechungsvermögen und einen schönen Klang aus. Varietäten dieser Glasart sind *α*) das Flintglas, ein optisches Glas, welches reicher an Blei ist als das Krystallglas und ausser dem Blei zuweilen Wismuth, neben der Kieselsäure zuweilen Borsäure enthält, *β*) der Strass, die Grundmasse der künstlichen Edelsteine. 4) Aluminium-Calcium-Alkaliglas, Bouteillenglas oder Buttelglas. Dasselbe enthält ausser den genannten Basen oft noch

beträchtliche Mengen von Eisen und Mangan und an der Stelle des Calciums oft Magnesium. Das Alkali ist in geringerer Menge vorhanden als in den übrigen Glassorten. Die Farbe ist röthlich-gelb oder dunkelgrün. — **c)** Nach Art der Verarbeitung (Benrath). 1) Glas, das, rasch erkaltet, einer formgebenden Behandlung nicht bedarf (Wasserglas und Smalte). 2) Glas, dessen mechanische Bearbeitung erst nach langsamem, völligem Erstarren der Masse beginnt (optisches Glas und Flüsse). 3) Glas, das mässig abgekühlt, in noch halbflüssigem, zähem Zustande geformt wird (vor der Pfeife und mit der Zange gearbeitetes Glas). 4) Glas, bei dessen Formung der bei hoher Temperatur dünnflüssige Zustand benutzt wird (gegossenes und gepresstes Glas). **d)** Nach der Art der Verwendung (Knapp-Stohmann). I. Bleifreie Gläser. 1) Hohlglas, die sämmtlichen Glasarten, welche an der Pfeife des Glasbläsers vollendet werden und kein Bleioxyd enthalten. Je nach der Reinheit der angewendeten Materialien erhält man verschiedene, zu verschiedenen Zwecken dienende Sorten. Man kann danach das Hohlglas eintheilen in: α) Dunkelfarbiges Hohlglas: Natron- oder Kali-Kalksilikat, mit abwechselnden Mengen von Thonerde-, Eisenoxydul- oder Eisenoxydsilikaten. Je nach dem Vorherrschen des Eisenoxyduls oder Eisenoxyds erhält das Glas eine mehr oder weniger tief grüne oder gelbe Farbe. Anwendung: zu Weinflaschen und überhaupt zu Gegenständen von geringem Werthe. β) Halbweisses Hohlglas, mit Bestandtheilen wie das vorige, aber mit geringerem Gehalte an Eisen. Anwendung: zu Arzneiflaschen, ordinairen Karaffen und dergl. γ) Weisses Hohlglas, in welchem der Gehalt an Eisen auf ein Minimum reducirt ist. Zu diesem gehört auch das deutsche und französische Schleifglas, welches sich vom gewöhnlichen Hohlglase nur dadurch unterscheidet, dass es meist weniger Natrium und mehr Kalium als dieses enthält und namentlich zu geschliffenen Gegenständen verarbeitet wird — böhmisches Glas. 2) Scheiben- und Fensterglas, englisches Kronglas. Die chemische Zusammensetzung ist dieselbe wie bei den besseren Sorten des Hohlglases, es unterscheidet sich von diesem nur durch die Manipulationen, welche bei der Darstellung der Gegenstände angewendet worden. 3) Spiegelglas. Ebenfalls von derselben Zusammensetzung, nur aus reineren Materialien. II. Blei-

haltige Gläser. 4) Flintglas, Blei-Kalisilikat. Aus diesem werden in England vielfach dieselben Gefässe dargestellt, welche man in Deutschland aus weissem Hohlglas anfertigt; man verwendet es aber auch vielfach zum Schleifen und zu Apparaten der Optik. 5) Französisches und englisches Krystallglas (zum Unterschiede von dem bleifreien „böhmischen"), mit einem höheren Bleigehalt als das vorige. Früher war wohl ein Theil der Kieselsäure durch Borsäure vertreten, man verwendet die letztere jetzt nicht mehr, weil Boraxgläser zu leicht angegriffen werden. Sein Name ergiebt seine Anwendung. 6) Strass, die Masse zur Anfertigung künstlicher Edelsteine, von ähnlicher Zusammensetzung wie die beiden vorhergehenden, durch verschiedene Metalloxydsilikate gefärbt. 7) Emaille, Kali-Bleioxydsilikat, in welchem die Kieselsäure häufig theilweis durch Zinn- oder Antimonsäure vertreten ist. 8) Wasserglas, lösliches Kali- und Natronsilikat.

Nebenerzeugniss unter Umständen (s. S. 16), Schwefeldioxyd, dessen Verwerthung bislang aber noch nicht geglückt ist.

Rohstoff. Uebersicht. *Hauptrohstoffe* sind einerseits Kieselsäure, andererseits Kalium, Natrium, Calcium, Blei u.s.w. enthaltende Verbindungen. *Hülfsrohstoffe* a) Bruchglas (Glasabfälle), b) zur Entfärbung der aus den Rohstoffen herrührenden färbenden Bestandtheile: Braunstein, arsenige Säure, Salpeter, c) zur etwaigen Färbung der Glasmasse verschiedene Metallverbindungen (Nickel- und Kobaltoxyd u. s. w. s. Fabrikation). — Die Wahl der werthvolleren (z. B. kalium-bleihaltigen) oder minderwerthvollen (z. B. natrium-, aluminiumhaltigen) Rohstoffe bedingt die Erzeugung von besseren (z. B. Krystall-, Spiegelglas) oder gewöhnlichen Glasarten (z. B. Bouteillenglas).

Ausführung. I. *Kieselsäureliefernde Rohstoffe.* Zur Fabrikation von weissem Glase verwendet man: a) weissen, durch Verwittern von Quarz oder quarzhaltigem Gesteine entstandenen Sand, der keine Zersetzungsprodukte fremden Gesteins enthalt (womoglich aus der Tertiarformation). Solcher findet sich bei Lemgo in Lippe-Detmold, Nivelstein b. Aachen, Hohenbocka in der Nieder-Lausitz, im Walde von Fontainebleau, Islof, Wight und Lyon, a. d. Kuste von Norfolk, in Australien, b) wofern weisser, reiner Sand nicht zu Gebote steht, nimmt man eisenfreien Quarz oder Feuerstein (Flint), der durch „Abschrecken" (plotzliches Abkuhlen der glühend gemachten Masse in kaltem Wasser) locker gemacht, darauf gemahlen und gesiebt wird. Infusorienerde ist zu voluminos und macht (der Erwartung entgegen) die Glasbildung schwieriger

als Quarzsand. Alle für vollständig farbloses Glas zu verwendende Kieselsaure wird durch Schlammen und Waschen gereinigt. — Zur Fabrikation geringerer Glassorten verwendet man weniger sorgfältig gewählten Sand, Feldspath, Basalt, Hornblende, Pechstein, Bimstein, Phonolit, Granit, Laven, Hochofenschlacken u. a. In Lamspringe wird Basalt, in Dresden (Siemens' Fabrik) werden grosse Mengen von Graniten und Phonoliten verarbeitet. Fur die Darstellung von Bouteillenglas nimmt man absichtlich statt des Sandes Lehm, Mergel oder Thon, weil diese billig und unmittelbar in zerkleinerter Form zu haben sind. Da das Bouteillenglas verhaltnissmassig arm an Kieselsaure ist, so schmilzt es noch bei hohem Kalkgehalte leicht und gestattet dadurch einen Theil des Alkali durch das weit billigere Calcium (im Mergel) zu ersetzen. — An Stelle der Kieselsäure werden mitunter verwandt: Flusssäure und zwar in Gestalt von Kryolith ($Al\,Na_3\,Fl_6$) oder von Flussspath ($Ca\,Fl_2$ *), ferner Borsäure in Gestalt von Borax, neuerdings auch von Boronatrocalcit, weiter Phosphorsäure in Form von Knochenasche und von Phosphoriten [namentlich von Bakerguano, weil derselbe fast frei von Eisen ist].

II. *Natriumliefernde Rohstoffe.* Bei der Fabrikation bester Glassorten nimmt man (meist) eisenfreies Natriumsulfat. In England werden 30 Proc. allen dort gewonnenen Natriumsulfates zur Glasfabrikation verwandt. [Haufig unterwirft man das Sulfat des Handels in den Glasfabriken noch einer Raffinirung. Man fällt aus der fast siedend gesättigten Lösung das Eisen mit Kalkmilch und scheidet das Salz durch Eindampfen der abgezogenen Lauge und Soggen ab]. Früher wurde allgemein Natriumcarbonat und zwar ursprünglich in Gestalt der (sehr unreinen) natürlichen Soda angewandt. Die Einführung des Le-Blancverfahrens brachte auch in der Glasfabrikation einen Umschwung hervor. Gegenwärtig wird aber selbst die künstliche Soda immer mehr durch das billigere Sulfat verdrangt. — Die directe Verwendung der billigsten Natriumverbindung, des Kochsalzes, ist wegen der Fluchtigkeit und Unzersetzlichkeit desselben durch Kieselsaure unmoglich. Verschiedene in Vorschlag gebrachte Verfahren zur Erleichterung dieser Umsetzung, z. B. durch Unterstutzung von überhitztem Wasserdampfe im Flammofen (Ungerer): $2NaCl + 3SiO_2 + H_2O = Si_3O_5(ONa)_2 + 2HCl$) haben bisher keinen Eingang gefunden. Auch die Verwendung des Sulfates erheischt, um die Zerlegung zu ermoglichen, einen Zusatz von 5—6 Proc. gepulverter Holzkohle: $2SO_2(ONa)_2 + C + 6SiO_2 = 2Si_3O_5(ONa)_2 + CO_2 + 2SO_2$. Ein Ueberschuss von Kohle muss, um die Bildung des gelb- bis braunfarbenden Natriumsulfids zu umgehen, vermieden werden. [Kleine Mengen des letztern, welche sich trotzdem gebildet haben, werden durch die arsenige Saure (s. u.) oxydirt.] — Um das bei der Verwendung von Sulfat in grosser Menge abfallende Schwefeldioxyd nutzbar zu machen (in England gehen etwa für 5 Mill. ℳ Schwefel bei der Glasfabrikation auf diese Weise verloren) hat R. v. Wagner und

*) Ob in diesen Fällen wirklich eine Vertretung der Kieselsäure durch Fluor stattfindet, ist übrigens nicht erwiesen.

neuerdings Schott den Sulfat-(Soda-)fabriken vorgeschlagen, das Sulfat gleich in Silikat überzuführen, wobei sich das freiwerdende Schwefeldioxyd leicht gewinnen liesse. — Bei der Fabrikation schlechterer Glassorten verwendet man das Rohsulfat der Sodafabriken und als kohlenstoffhaltigen Zuschlag Steinkohle oder Koks.

III. *Kaliumliefernde Rohstoffe.* Man verwendet (entsprechend den natriumhaltigen Rohstoffen) das Carbonat oder das Sulfat. Zur Herstellung feinsten Glases wird raffinirte Potasche, für mittelfeines rohe, für gewöhnliches Holzasche, für Flaschengläser werden Silikate wie Feldspath, Granit u. a. genommen. Man sucht neuerlich auch in der Glasindustrie die Kaliumverbindungen möglichst durch die des Natrium zu verdrängen, weil diese billiger sind als jene, und man von ihnen weniger bedarf [10 Gewth. Natriumsalz entsprechen 12—13 Gewth. des Kaliumsalzes].

IV. *Calciumliefernde Rohstoffe.* Man verwendet meist Calciumcarbonat und zwar in Gestalt von Kreide oder von gemahlenem Kalkspathe, für geringere Glassorten von Kalkstein (möglichst frei von Eisen und Aluminium; ein Magnesiumgehalt macht das Glas nur etwas strengflüssiger). Früher wurde allgemein Aetzkalk benutzt. Auch Kalkäscher (Calciumcarbonat I, 375) selbst Sodarückstand (vorwiegend Calciumsulfid I, 414) werden zu den schlechtesten Sorten angewandt. In Böhmen benutzt man gelegentlich Calciumsilikat (Wollastonit). — Nach Benrath verursacht eine theilweise oder vollständige Ersetzung des Calciums (auch des Bleies) durch Barium (in Gestalt des Carbonates oder Sulfates) eine Erhöhung des spec. Gew. des Glases, ferner leichtere Schmelzbarkeit, höheren Glanz, freilich auch geringere Widerstandsfähigkeit.

V. Das *Blei* wird meist in Form von Mennige, auch wohl als Sulfat, seltener als Glätte verwandt (weil die letztere häufig metallisches Blei enthält, welches bei dem Glasbildungsprocesse reducirend wirken würde, während die Mennige oxydirt, d. h. entfärbt). Bleicarbonat kann, weil es meist Schwerspath (auch wohl Bleiacetat) enthält, nicht benutzt werden.

VI. *Zink* benutzen einige belgische Fabriken an Stelle des Bleies s. S. 19.

VII. *Bruchglas, Glasscherben, Glasbrocken und Herdglas* bilden einen Hauptrohstoff. Sie machen durchschnittlich $^1/_4$ des Glassatzes aus und dienen zur Erleichterung des Schmelzprocesses (Abfälle haben bei sehr vielen Vorgängen diese Eigenschaft).

VIII. *Manganoxyde* werden zur Oxydation des Ferrosilikates und zur Complementirung der von dem letzteren herrührenden grünen Färbung benutzt. Sie werden entweder als möglichst eisenfreier Braunstein oder in Gestalt des Manganoxyds, welches aus den Rückständen der Chlorentwicklung mit Calciumcarbonat gefällt wurde (I, 389), angewandt. (Zur Entfärbung verwendet man neuerdings an Stelle des Braunsteins vielfach Nickel und Antimon.)

IX. *Arsenige Säure* benutzt man hauptsächlich zur Zersetzung des bei der Glasbildung entstandenen Natriumsulfids.

X. *Salpeter* kann, weil er schon bei so niedriger Temperatur zersetzt wird, nur zur Zerstörung etwa vorhandener organischer

Stoffe dienen. — (Braunstein, arsenige Saure und Salpeter führen den Namen Glasmacherseife.)

XI. *Metalle und Metalloxyde* dienen zum Farben des Glases.

Fabrikation. Die Fabrikation zerfällt in einen chemischen Theil (Glasbildung) und in einen mechanischen (Glasformung).

Glasbildung. **Uebersicht.** Die Herstellung der verschiedenen Glasarten besteht in einem bei 1500—1600° ausgeführten Schmelzprocesse, in welchem sich das Kieselsäureanhydrid mit den ihm in dem „Satze" dargebotenen Basen verbindet. Die Verschiedenartigkeit der verschiedenen Gläser ist bedingt durch die Verschiedenartigkeit der Bestandtheile des Satzes und die mehr oder mindere Reinheit der dazu verwandten Rohstoffe.

Die verschiedenen Glasmassen („Gemenge"). Am wenigsten Sorgfalt hinsichtlich des Mengenverhältnisses wie auch der Güte der einzelnen Rohstoffe wird auf den Satz zu geringstem Hohlglase (Flaschenglas) verwandt. Dies Glas ist grün, gelb oder braun gefärbt. Ein Ueberschuss von Alkali oder von Kalk bewirkt die Bildung eines schon durch die Säuren des Weines angreifbaren Glases, ein solcher von Aluminiumsilikaten veranlasst leicht Entglasung. — Für halbweisses und weisses Glas werden die Rohstoffe schon viel sorgfältiger gewählt, zur Herstellung von weissem Glase (mit Ausnahme des Tafelglases) verwendet man das Natrium fast stets in Gestalt von Soda. Zu böhmischem Glase, welches durch Farblosigkeit, Leichtigkeit, Härte und Schwerschmelzbarkeit ausgezeichnet ist, wird, um den bläulichen Schein und die Schmelzpunktserniedrigung, welche das Natrium veranlasst, auszuschliessen, nur Potasche genommen*). Zur Erhöhung des Schmelzpunktes wird möglichst viel Kieselsäure zugesetzt. Die reinste Sorte des böhmischen Glases ist das Kronglas, welches zum achromatisiren der aus Flint (Bleiglas) gefertigten Linsen dient (die letzteren sind stark lichtbrechend, daher aber auch stark lichtzerstreuend). — Die Leichtschmelzbarkeit des Natriumkaliumsilikates gestattet die Darstellung eines sehr kieselsäurereichen und daher gegen stofflich zersetzende Einflüsse

---

*) Es werden in Böhmen übrigens auch Kali-Natron-Gläser (sogenanntes „halbirtes" Glas) fabricirt.

sehr widerstandsfähigen Glases. (Vorschrift von Stas: 77,0 SiO_2; 7,7 Ka (OH); 5,0 Na (OH); 10,3 CaO). — Die verschiedenen Arten von Tafelglas (Scheiben- oder Fensterglas) entsprechen den besseren Hohlglassorten. Man erschmilzt fast ausschliesslich Natriumglas und zwar vorwiegend mit Natriumsulfat. — Auch zur Darstellung von gegossenem Spiegelglase wird, um den Schmelzpunkt möglichst niedrig zu lassen, ausschliesslich Natriumglas verwandt — Das Bleiglas (Krystall- und Flintglas, das erstere für gewöhnlichen Gebrauch, das zweite für optische Zwecke) ist gekennzeichnet durch die vollständige Farblosigkeit, welche für beide Zwecke erforderlich ist, für Krystallglas namentlich, weil dasselbe stets in dicken Schichten zur Verwendung kommt, ferner durch das starke Lichtbrechungsvermögen und den hellen, vollen Klang. Die Farblosigkeit des Bleiglases wird bedingt: 1) durch die ausgezeichnete Farblosigkeit des Bleikaliumsilikates an sich (Bleisilikat jedoch ist gelb gefärbt), 2) durch den niedrigen Schmelzpunkt desselben; bei dieser Temperatur findet noch gar keine Reaction mit dem Material der Schmelzgefässe, welche namentlich Eisen in die Schmelze hineinführen, statt. Voraussetzung für diese Fabrikation bleibt die Wahl reinsten Rohstoffes. Man hat neuerdings an Stelle des Bleies versuchsweise Zink verwandt, weil dieses ein übrigens gleichgutes Produkt liefert und billiger und leichter rein zu haben ist, ferner sich bequem lautern lasst und die Anwendung einer hoheren Temperatur als Bleiglas gestattet. Zinkglas nimmt nur leicht eine gelbliche Farbe an, die übrigens durch Zusatz von 0,006 Proc. Nickeloxyd beseitigt werden kann. — Im Strass (Grundmasse zur Herstellung von kunstlichen Edelsteinen) erhöht man den Bleigehalt noch, um das Lichtbrechungsvermogen zu steigern. Dadurch wird aber die Härte in dem Maasse beeinträchtigt, dass in Folge der starken Abnutzung schon nach kurzer Zeit der Unterschied von den anfangs sehr treu nachgeahmten natürlichen Edelsteinen deutlich hervortritt.

Schmelzung der Glasmasse. Bei hoher Temperatur wird der Glassatz zunächst eingeschmolzen (Zersetzung der Basen, Bildung der Silikate). Eine noch höhere ist erforderlich, um das Glas möglichst dünnflüssig zu machen, damit die bei dem Vorgange sich entwickelnden Gase (Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd) vollständig entweichen können. Unentbehrlich ist das Durchrühren und Durchmischen des Glasflusses („Metall“), wodurch verhindert wird, dass sich diejenigen der gebildeten Silikate, welche spec. schwerer

sind als die Rohstoffe, am Boden des Schmelzgefässes ansammeln und dadurch die Gleichmässigkeit des Glasflusses beeinträchtigen. Bei der Darstellung des optischen Glases, zu dem man nur allerreinsten Rohstoff verwendet, liegt eine Schwierigkeit darin, die Glasmasse vollständig gleichmässig und frei von Blasen, Streifen und Wellen zu erhalten. Das lange geheim gehaltene Verfahren, dieses zu erreichen, besteht einfach in einem längeren Rühren der geschmolzenen Masse, wodurch das Absetzen der spec. schwereren Silikate vermieden wird. Die bei dem Glasbildungsprocesse nicht zersetzten Salze scheiden sich, namentlich wenn nicht richtig gearbeitet wurde, als „Glasgalle" in dünnflüssiger Gestalt auf der Oberfläche des Glasflusses ab (vorwiegend Natriumsulfat bzw. Kaliumsulfat und etwas Calciumsulfat). Verliert sich die Galle nicht von selbst, so wird sie „abgebrannt", d. h. man wirft etwas Kohlenpulver oder ein Stückchen Holz auf die Masse. Früher, als der Betrieb noch nicht so durchgebildet war wie gegenwärtig, schöpfte man die Galle ab. Häufig unterstützt man diesen „Läuterungsprocess" noch durch Eintauchen einer auf einen Eisenstab gespiessten Kartoffel auf den Grund des Schmelzgefässes (das „Blasen" des geschmolzenen Glases). Eine Gasentwicklung veranlasst auch das Stückchen Arsenigsäureanhydrid, welches man, hauptsächlich zur Oxydation des gebildeten Alkalisulfids, in die geläuterte Masse fallen lässt. Da für die weitere (mechanische) Verarbeitung des Glases eine zähflüssige Beschaffenheit der Masse erforderlich ist, so wird die Temperatur nach dem Läutern (Heissschüren) wieder herabgestimmt (Kaltschüren). Das Einschmelzen dauert 10—12 St., das Läutern 4—6, [das Verarbeiten (s. u.) 10—12 St.].

Neben dem Hauptvorgange finden einige unbeabsichtigte statt: Einwirkungen der geschmolzenen Glasmasse auf die Schmelzgefässe, die sich niemals dagegen unempfindlich herstellen lassen, ferner Bildung von Alkalisulfid in Folge von Reduction des Sulfates durch Kohlenstoff, weiter Färbung des Glases durch Verunreinigungen, endlich Verflüchtigung von Alkali durch die hohe Temperatur. Den Verlust an letzterem schlug man früher höher an (16 Proc. und darüber) als sich aus dem Vergleiche von Glassatz und fertiger Glasmasse ergiebt, z. B. Satz: 73,03 Proc. Kieselsäureanhydrid, 11,82 Natrium, 15,15 Calcium; Glas: 71,2 Kieselsäureanhydrid, 11,9 Natrium, 15,8 Calcium, 0,85 Eisenoxyd und Thonerde. Ein zuverlässiger Anhalt, um den Verdampfungsverlust zu bestimmen, fehlt noch.

Früher, auch noch jetzt in manchen Bouteillenglashütten, wurde, um den Verdampfungsverlust möglichst zu umgehen, ferner um s. g. „Abhitze" zu verwerthen, endlich zur Oxydation von Kohlenstoff und von Eisenoxydul, wenn solche im Gemenge vorhanden, der Satz zunächst nur bis zum beginnenden Schmelzen (**Fritten**) erhitzt. — Zur **Beseitigung** der von dem **Eisengehalte** der Rohstoffe herrührenden grünen **Färbung** verwendet man meist Mangansuperoxyd (Braunstein). Dieses wirkt einmal dadurch, dass es das färbende Ferrosilikat zu fast farblosem Ferrisilikat oxydirt, dann dadurch, dass es vermöge einer amethystartigen Färbung des Glases die durch das Eisen verursachte complementirt. In England ertheilt man zum gleichen Zwecke ordinärem z. B. Medicinglas eine hellblaue Färbung durch einen Zusatz von Smalte. Dabei handelt es sich aber wohl weniger um eine Complementirung als um eine Verdeckung. Ein Ueberschuss von Braunstein wird leicht durch Reduktion desselben zu nichtfärbendem Manganoxydul beseitigt (man steckt in die geschmolzene Glasmasse ein Holzscheit oder „bläst" mit Kartoffeln). — Zur Beseitigung der von dem **Natriumsulfid** herrührenden gelben bis braunen Färbung wird meist Arsenigsäureanhydrid verwandt. Man erschmilzt auch wohl, jedoch nur ausnahmsweise, um der Reduktion des Mangansuperoxyds und damit der Aufhebung seiner Wirkungskraft durch das Natriumsulfid vorzubeugen, zunächst aus Kalk, Sand, Sulfat und Kohle s. g. „Calcinglas", welches darauf zur Vollendung mit Braunstein und Glasbrocken noch einmal umgeschmolzen wird. Um die Sprödigkeit des fertigen Glases auf das möglichste Minimum herabzudrücken, ist eine sehr langsame und möglichst gleichmässige **Abkühlung** nothwendig. Man bringt desshalb die (in der Hitze ausgeformten s. u.) Gegenstände in einen auf 250—270° erwärmten Raum (Kühlofen) und lässt sie daselbst (sehr allmählich) erkalten.

Farben des Glases. Das Färben des Glases und des Strass geschieht durch Zusatz von Metallverbindungen, meist Metalloxyden beim Schmelzen oder (meist) direkt zum Gemenge. — **Gelbfärbung** wird durch folgende Zusätze erreicht: a) Natriumsulfid (man versetzt die Glasmasse zur Reduktion von Sulfat, welches ja in ihr enthalten ist, mit organischen Stoffen, Kohle, Sägespähne u. drgl.) b) Antimonsulfid (wenig glänzende Farbe), c) Silberchlorid oder -oxyd; diese werden nicht dem Glassatze zugemischt, sondern man trägt sie mit geschlemmtem weissen Thon auf den zu färbenden, fertigen Gegenstand auf und erhitzt denselben darauf, wie beim s. g. Einbrennen der Porcellanfarben, bis zur beginnenden Rothgluth in der Muffel (Lasurfarbe). d) Uranoxyd, 0,5 Proc. des Satzes färbt namentlich böhmisches Krystallglas schön grünlich gelb. Die Farbe (Annagelb) zeigt schöne Fluorescenz. — **Roth-**

braune Färbung ertheilt Eisenoxyd mit grossen Mengen von Braunstein. — **Blau** färbt a) (am schönsten) Cobaltoxyd (0,25—0,33 Proc.) Man setzt es mitunter in Gestalt des Röstproduktes der Cobalterze (Zaffer) zu. b) Kupferoxyd (1—1,5 Proc.), unter Zusatz oxydirender Stoffe in basischen Gläsern, um einer Reduktion zu rothem Oxydul vorzubeugen (ist jetzt weniger gebräuchlich). — **Grün** wird das Glas gefärbt a) durch Vermischen von Gelb und Blau, in der Regel in Form von (gelbfärbendem) Eisenoxyd und (blaufärbendem) Kupferoxyd. b) (schön feurig und glänzend smaragdgrün) durch Chromoxyd, in Gestalt von Kaliumpyrochromat. Diese Färbung ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da sich leicht Chromoxyd krystallinisch abscheidet und in Gestalt dunkler Punkte im Glase bemerkbar macht. Man ersetzt in einem mit Kaliumpyrochromat zu färbenden Glase mit Vortheil einen grösseren Theil der Potasche oder der Soda durch Salpeter. Häufig verwendet man a) u. b) nebeneinander. — Ein Ueberschuss von Kaliumchromat (16 Proc.) erzeugt eine undurchsichtige, mit sechseckigen Krystallen durchsäete, funkelnde, nur vom Diamant an Härte übertroffene Masse (**Chromaventurin**), welche wohl zu billigen Schmuckgegenständen, Brochen, Knöpfen u. s. m. verwandt wird. — **Violett**, von bläulich rosa bis zu gesättigt amethystfarben (rothviolett in Natron-, blauviolett in Kaligläsern) erzeugt Braunstein je nach der Menge des Zusatzes. Die Gegenwart reducirender Stoffe muss dabei vermieden werden, Manganoxydul färbt bekanntlich nicht. — **Schwarz** färbt man meist durch Uebersättigen des Glases mit irgend einer Farbe; man verwendet Braunstein, Eisenoxyd, Cobaltoxyd, billiger Chromeisenstein, noch billiger Basalt. — **Roth** wird erhalten durch Zusatz von Gold- und Kupferrubin (s. Anlauffarben S. 12). **Goldrubin** ist Glasmasse mit höchstens 0,01 Proc. Gold (mehr wird nicht gelöst). Er wurde von Kunkel erfunden*), der das Verfahren geheim hielt. Man gewinnt ihn durch Verschmelzen von 30 kg Sand, 37,5 kg Mennige, 7,5 kg Pottasche, 5 kg Salpeter (insgesammt allerreinstes Material) mit der durch Auflösen von 1 Ducaten (3,4905 g. Gold von 98—99 Proc.) in Königswasser und Eintrocknen der Lösung erhaltenen Goldchloridmenge (Kohn) oder durch Verschmelzen von 16,5 kg

*) Nach Gregor von Tours (VI. Jahrhundert) brach ein Dieb die rothen Scheiben einer Basilika, weil er sie für goldhaltig hielt, aus und schmolz sie ein.

Sand, 31,5 kg Mennige, 1 kg Potasche, 2,5 kg Salpeter, 0,1 kg Antimon, 30 kg gestossene Abfälle vom Rubin und 1 Ducaten (böhmische Compositionsbrenner). 1 Th. Gold färbt 50,000 Th. Glas noch rubinroth, 100,000 Th. noch zart rosaroth. Die Temperatur muss beim Schmelzen sehr hoch gehalten werden. — Kupferrubin. Das Kupfer wird in Gestalt von Kupferoxyd oder Kupfersalzen, im Betrage von 2 Proc. unter Zuschlag von Reduktionsmitteln (Eisenoxyduloxyd, Weinsteinkohle, Russ, Zinnfolie) angewandt. Satz: 100 Sand, 18 Soda, 20 Zinnoxyd, 15 Kupferoxyd, 10 Eisenoxyd oder (für Bleiglas): 100 Sand, 166—200 Mennige, 6–7 Kupferasche, ebensoviel Zinnasche. — Hämatinon ist eine undurchsichtige, zinnoberrothe Glasart, und entsteht durch massenhafte Ausscheidung von Metall in einem stark kupferhaltigen Glase. Der Hämatinon erscheint dem unbewaffneten Auge vollständig gleichartig und undurchsichtig. Bei 800maliger Vergrösserung lassen sich aber (Ebell) gleichgrosse, hochrothe, glänzende, quadratische Krystalle (selten ein Polygon darstellend) in einer durchsichtigen, durch Eisenoxyd gelbgefärbten, Grundmasse erkennen. Das Kupfer scheidet sich in der, den Charakter des Hämatinons bedingenden Form aus dem bereits starren, in den ersten Anfängen des Erweichens begriffenen und darin dauernd erhaltenen Glase aus. Dieser Zustand des letzteren gestattet bereits eine gewisse Beweglichkeit der Moleküle, aber in engen Grenzen, er lässt die Bildung von Krystallen, aber keine Ausbildung grösserer Individuen zu. Die Krystalle werden bei der Reichlichkeit des zur Abscheidung drängenden Stoffes in grosser Menge, aber sehr mikroskopisch und in einer Form gebildet, welche den Eindruck des Matten im unbewaffneten Auge wesentlich begünstigt. Nach Pettenkofer, der 1847 dieses Glas erfand*), schmiltzt man zur Darstellung desselben 100 Th. Kieselsäureanhydrid, 10 Kalk, 0,5 Magnesia, 40 Bleioxyd, 60 Soda, 30 Kupferhammerschlag, 2 Thonerde, 3 Eisenoxyd zusammen. — Astralit, ein dem Hämatinon ähnliches, noch dunkleres Glas, in dem ausgeschiedene dichroitische Krystalle mit bläulichem Lichte schimmern, wurde durch Ersetzung eines Theiles der Kieselsäure im Hämatinon durch Borsäure erhalten. Nach Pettenkofer: 80 Kieselsäureanhydrid, 110–120 Bleioxyd, 72 Soda, 0–5 Kalk, 24—26 Kupferoxyd, 18 geschmolzener Borax, 1—2 Eisenhammerschlag. — Aventurin ist ein braunes, mit glänzenden Flittern durchsetztes, zu Schmuckgegenständen vielfach verwandtes Glas. Seine Darstellung wird schon seit Alters in Murano betrieben und dort geheim gehalten, ist von Pettenkofer aber gleichfalls gelehrt. Man setzt schmelzender Hämatinonmasse soviel Eisenfeile zu (nach Hautefeuille sind auch andere Reduktionsmittel zulässig), dass etwa die Hälfte des darin enthaltenen Kupfers als Regulus am Boden ausgeschieden wird. Die Masse ist geschmolzen tief grünschwarz und kaum durchsichtig; sie geht bei längerem Erhalten im „weichen" Zustande und bei sehr langsamem

*) Vielfach wird angenommen, dass der Hämatinon schon Plinius bekannt gewesen sei. Plinius scheint indess nur ein blutrothes Glas, vielleicht Kupferrubin, zu meinen.

Erkaltenlassen in Aventurin über. Ebell hat (bei Versuchen) erfolgreich folgende Sätze verwandt: 1) Sand 150, Kreide 35,5, Soda 80, Potasche 14, Salpeter 20, Kupferoxyd 13, Eisenteile 4,5, 2) Sand 67,3, Kalk 9, Bleiglätte 1, Soda 12, Potasche 7, Kupferoxyd 5, Eisenhammerschlag 5,5. 3) Sand 80, Kalk 8, Soda 18, Pottasche 9, Kupferoxyd 4, Eisenhammerschlag 6. Ebell hat auch den Nachweis geführt, dass die Ausscheidungen nicht, wie Pettenkofer und Hautefeuille meinten, aus Kupferoxydulsilikaten, sondern aus krystallinischem Kupfer beständen. [Mustergiltigen Aventurin liefern nur ein paar venetianische Fabriken und die Gräfl. Schaffgotsch'sche Josephinenhütte bei Schreiberhau in Pr.-Schlesien.] Die Verschiedenheit des Aventurin und Hämatinon ist (nach Stohmann) durch die Concentrationsverhältnisse der ursprünglichen Glaslösung und die Art der Krystallisation bedingt. Im Hämatinon ist zunächst mindestens die doppelte Menge von Kupfer gelöst wie im Aventurin. Das Hämatinonglas lässt man rasch erstarren und erwärmt bis zum ersten Beginn des Schmelzens. Dabei scheiden sich zahllose, dicht gelagerte, die ganze Grundmasse erfüllende, kleine Krystalle aus. Beim Aventurin wird alle Sorgfalt auf eine möglichst langsame Abkühlung, auf eine lange Erhaltung des Glases im dünnflüssigen Zustande verwandt. Man erschmilzt ihn deshalb nicht im Glasofen, sondern in einem Ziegelbrenn- oder Temperofen in einem mit Deckel versehenem Hafen. Es werden also Verhältnisse geschaffen, welche die Ausbildung möglichst grosser Krystalle begünstigen, während gleichzeitig in der Flüssigkeit geringere Mengen von krystallisationsfähigem Material vorhanden sind. In Folge dessen lagern sich die Kupfermolecüle zu grossen Krystallindividuen zusammen, die räumlich getrennt in einer von Eisenoxyd gelb gefärbten Grundmasse liegen und durch die Mischung der rothen Farbe des Kupfers und der gelben der Grundmasse dann braun gefärbt erscheinen. Die Krystalle sind fast goldglänzend.

Glassätze zur Herstellung künstlicher Edelsteine. Topas: farbloser Strass 1000 Th., Spiessglanzglas 40 Th., Goldpurpur 1 Th. Rubin: Strass 1000 Th., Maganoxyd 25 Th. Schöner erhält man denselben durch 20 Stunden langes Schmelzen bei Rothgluth von 8 Th. Strass und 1 Th. der bei Darstellung von Topas (mit Goldpurpur) am Rande sich absetzenden trüben, in dünner Schicht roth erscheinenden Masse. Smaragd: Strass 1000 Th., Kupferoxyd 8 Th., Chromoxyd 0,25 Th. Saphir: Strass 1000 Th., Smalte 15 Th. Amethyst: Strass 1000 Th., Manganoxyd 8 Th., Kobaltoxyd 5 Th., Goldpurpur 0,2 Th. Aquamarin: Strass 1000 Th., Spiessglanzglas 7 Th., Kobaltoxyd 0,4 Th. Syrischer Granat: Strass 1000 Th., Spiessglanzglas 500 Th., Goldpurpur 4 Th., Manganoxyd 4 Th.

Undurchsichtige farblose (bezw. weisse) Gläser erzeugt man (auf mechanischem Wege durch Mattschleifen s. u.) auf chemischem Wege durch Aetzung mit Flusssäure oder dadurch, dass man absichtlich eine Entglasung (s. S. 8) der Glasmasse herbeiführt (Milchglas, Beinglas, Kryolithglas, Hot-cast-porcelain). Das Milchglas (Beinglas) ist durch seinen Gehalt an Cal-

ciumphosphat gekennzeichnet, welches man meistens in Gestalt von ausgeglühtem Bakerguano (weil dieser fast eisenfrei), oder von Knochenasche dem Satze zuschlägt. Ist die Flamme einer Kerze oder einer Lampe nicht mehr durch eine mässig dicke Schicht einer nur durchscheinenden Glasmasse zu erkennen, so heisst dieselbe **Milchglas** (im engeren Sinne), ist die Trübung weniger stark, so heisst sie **Opalglas**. Bei Milchgläsern ist das Brechungsvermögen der Trübung von dem des Glases ganz verschieden, bei Opal- oder Alabastergläsern besteht dagegen nur ein geringer Unterschied zwischen beiden. Satz: 100 Th. reinster Sand, 36 Th. Potasche (95%), 6 Th. Kaliumsalpeter, 33 Th. geglühter Guano oder 36 Th. gebrannter Knochen, 100 Th. Milchglasbrocken. Die in der Hitze klare Schmelze scheidet beim Erkalten Theilchen aus, welche die Masse trüben und (nach Ebell) aus Calciumphosphat bestehen. Die Menge derselben wird durch öfteren Wechsel von höherer und niedrigerer Temperatur während der Verarbeitung bedeutend erhöht. Der Grad der Stärke der Trübung ist ferner der Menge von zugesetztem Phosphat proportional, dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Wirkung aufs Auge, die „Weisse" des Glases von der Vertheilung des Trübungsmittel abhängt. Das Glas erscheint nur weiss, weil die ausgeschiedenen Krystalle so unendlich klein sind und daher diffuses Licht liefern; je grösser dieselben werden, z. B. durch sehr langsames Abkühlen, je weniger dicht und schön wird das Milchglas. — Das **Hot-cast-Porcelain** der Amerikaner ist eine Art Milchglas. Es wird aus 1 Th. Kryolith und 2 Th. Sand (Benrath) erschmolzen, bildet ein in der Hitze durchsichtiges und auch bei raschem Erkalten durchsichtig bleibendes Glas, welches sich aber wie Milchglas bei langsamen Abkühlen trübt, wahrscheinlich bedingt durch Ausscheidungen von Verbindungen von Aluminium und Fluor (Ebell). — **Alabasterglas** (Reissglas) ist durchscheinend, matt, aber nicht dunkel. Die Trübung wird durch Entglasung, nämlich durch Spaltung der Glasmasse beim Erkalten in zwei, das Licht verschieden brechende Silikate erzeugt. Oder es wird in einem geschmolzenen Glase ein anderes fein vertheilt und die Masse darauf rasch verarbeitet. Dann kommt die Wirkung der einzelnen Theilchen in ihrem Verhalten gegen das Licht zur Geltung, da sie nicht Zeit hatten, von der Glasmasse gelöst zu werden. Zur Darstellung von Alabasterglas wird ein kalkfreies Gemenge, bestehend aus 70 Th. Sand, 30 Th. hochgradigster Potasche, 3 Th. Kalisalpeter, 4 Th. gebrannten Knochen, „eingelegt", niedergeschmolzen und die Schmelze in viel kaltes Wasser ausgeschöpft. Nun beschickt man den Hafen (s. u.) wieder bis zur Hälfte mit obigem Gemenge, dies wird blank geschmolzen, wonach man rasch die bereits erzeugte und erkaltete Schmelze auffüllt und das Ganze bei niederer Temperatur einschmilzt. Bei längerem Abstehen und wiederholtem Anwärmen des Gegenstandes an der Pfeife tritt die Entglasung ein. [Am leichtesten erzeugt man Alabastergläser im alten Holzofen mit direkter Feuerung. Macht man die Masse durch Steigerung der Temperatur dünnflüssig, so erhält man beim Erkalten ein durchsichtiges Glas.]

Aetzen des Glases. Zum örtlichen Mattiren verwendet man Flusssäure und zwar entweder in Gestalt einer

verdünnten, wässerigen Lösung oder als Dampf, oder man lässt die Säure sich an der zu ätzenden Stelle aus einem Gemische von Flussspath und Schwefelsäure entwickeln. Im verdünnten Zustande giebt Flusssäure eine helle, im concentrirten eine matte Aetzung. Am leichtesten sind Bleigläser, am schwierigsten harte und Kaliumgläser zu ätzen. Irisirende Luxusglasartikel werden jetzt künstlich dargestellt, indem man den Gegenstand im Zustande schwacher Rothgluth einige Augenblicke in den Dampf eines erhitzten Gemenges aus Zinnsalz (100 Th.), Bariumnitrat und Strontiumnitrat (5 Th.) hält. [Es giebt unzählige andere Mengeverhältnisse, je nach dem Effekte, den man erzielen will.] — Auch lithographische Zeichnungen lassen sich auf Glas übertragen und in dasselbe dann mit Flusssäure einätzen (L. Kessler). — Netzartige Zeichnungen, welche dem Fensterglase ein schleierähnliches Aussehen verleihen (Mousselinglas), werden in Frankreich durch Einbrennen von Emaille hergestellt, sie lassen sich aber auch dadurch auf dem Glase hervorbringen, dass man dasselbe mit einem dem Negativ der Zeichnung entsprechenden, mit Fett getränkten Gewebe belegt und dann ätzt. Dabei werden nur die nicht bedeckten Stellen angegriffen. Man hat solchergestallt geätzten Platten sogar wegen der Zartheit und Schärfe der Linien vor Stahl- und Kupferplatten zur Herstellung von Drucksachen den Vorzug gegeben (Hyalotypie). Die Aetzung geschieht wahrscheinlich mit Fluorammon. Den Uebelstand der Zerbrechlichkeit kann man durch nachherige galvanoplastische Uebertragung beseitigen. — Nach Siegwart lassen sich sogar Photographieen unmittelbar auf Glas ätzen, indem man die Platte mit einer Gelatineschicht präparirt, darauf mit Kaliumpyrochromat behandelt und sie so unter einem Positiv oder Negativ dem Lichte aussetzt. Nach der Belichtung wird die Platte mit feinem Flussspath- oder Kryolithpulver bestäubt; dasselbe haftet nur an den vor dem Lichte geschützen Stellen. Man überzieht dann mit Rohcollodium und bringt die Platte in verdünnte Schwefelsäure, worauf die Aetzung allein an den mit Flussspath, bzgw. Kryolith bedeckten Stellen erfolgt. — Dem gewöhnlichen Schliff und der Aetzung macht neuerdings das Tilghmannsche Sandblaseverfahren (s. S. 44) wirksam Konkurrenz.

Spiegelfabrikation. Zur Herstellung einer spiegelnden Glasfläche belegt man die eine Seite einer sorgfältig vorbereiteten (gereinigten, polirten u. s. w.) Glastafel mit einer ganz dünnen, spiegelnden Metallplatte, welche daran durch Adhäsion fest haftet. Vielfach wird dazu gegenwärtig noch Zinnamalgam benutzt. Die Anwendung von Quecksilber hat aber verschiedene Uebelstände: 1) die Gesundheit der Arbeiter wird empfindlich geschädigt, 2) das Verfahren erfordert viel Zeit und miss-

glückt leicht, 3) das Amalgam haftet leicht an einzelnen Stellen nicht fest und häufig zerbrechen die Platten bei der zum Gelingen erforderlichen Belastung (s. u.). Man ist daher bemüht gewesen, den Amalgambeleg durch eine dünne, auf der Glasplatte niedergeschlagene Schicht von Silber zu ersetzen (Silberspiegel). Aus alkalischer Silberlösung scheiden reducirende Stoffe, wie ätherische Oele, Traubenzucker, Milchzucker, Mannit, arsenige Säure, alkalische Lösungen von Schiessbaumwolle u. s. w. das Silber unter Umständen in metallisch spiegelnder Schicht ab. Silberspiegel reflektiren das Licht weit vollständiger als mit Amalgam belegte (der Lichtverlust ist fast vier mal so gering). Dadurch sind sie von grossem Werthe für optische Instrumente geworden. Ferner ist die Dauerhaftigkeit eine weit grössere, namentlich wenn man die (nur $^1/_{18000}$ mm. dicke) Silberschicht zunächst mit einem galvanischen Kupferniederschlage, der darauf durch einen Firnissüberzug bedeckt wird, schützt. Ein Uebelstand, welcher längere Zeit hindurch die allgemeine Verbreitung der Silberspiegel verhindert hat, ist ein Stich ins gelbliche der durch ihn erzeugten Bilder. Man soll denselben dadurch (Lenoir) abstellen können, dass man die fertigen versilberten Spiegel mit Quecksilbercyanid behandelt. Die Silberfolie nimmt dabei 5—6 Proc. Quecksilber auf, wird dadurch widerstandsfähiger gegen Schwefelwasserstoff und löst sich bei Einwirkung direkter Sonnenstrahlen nicht ab. Die Fabrikation von Silberspiegeln (Liebig, Petitjean, Martin) gewinnt in neuerer Zeit eine immer grössere Verbreitung und dürfte die ältere Belegweise bald ganz verdrängen. Das 1843 von Drayton eingeführte Verfahren der Silberspiegelfabrikation ist namentlich durch Liebig verbessert worden. Nach ihm wird eine mit Aetznatron versetzte Silberammonnitratlösung mit einer Lösung von durch Weinsäure invertirtem Candiszucker und einer anderen von Kupfertartrat in Natronlauge versetzt. Nach einigen Stunden hat sich der Silberniederschlag so fest auf den horizontal eingelegten Platten niedergeschlagen, dass er bei der Politur mit weichem Leder nicht leidet. — Auch Platinspiegel werden in Paris im Grossen dargestellt. Man erzeugt den Platinüberzug auf der sorgfältig gereinigten und polirten Glasplatte dadurch, dass man auf dieselbe eine Schmelze von in Lavendelöl gelöstem Platinchlorid mit Bleioxyd und Bleiborat mittelst Pinsel aufträgt, dieselbe trocknen lässt und darauf in einer Muffel einbrennt (dabei wird bis zum Weichwerden des Glases erhitzt). Die Platinspiegel haben vor den anderen den Vorzug, dass sich der Spiegel nicht hinter oder unter der Glasfläche, sondern auf derselben be-

findet, das Glas braucht daher nur auf einer Seite polirt und geschliffen zu sein, es darf auf der andern sogar Fehler besitzen. Die Platinspiegel spiegeln auch nur bei auffallendem Lichte, sie sind bei durchfallendem transparent.

Ausführung. Die *Zerkleinerung* der Rohstoffe geschieht in bekannter Weise. Der Kalk braucht nicht so fein wie die Kieselsäure liefernden Materialien zerkleinert zu werden. Die Glasbrocken zerkleinert man nicht.

Die *Mischung* nimmt man in eigens dazu bestimmten cylindrischen Trommeln vor, in denen eine, mit hölzernen, schief gegen die Achse gestellten Pflöcken besetzte Walze gedreht wird. In Spiegelfabriken verwendet man keine Mischtrommeln, sondern arbeitet mit Schaufeln und Sieben. überhaupt sind Mischmaschinen der noch mangelhaften Construktion wegen leider noch nicht sehr verbreitet. Sollten die Rohstoffe noch organische Bestandtheile enthalten, so werden sie zunächst calcinirt.

Schmelzprocess. Man nimmt denselben in Tiegeln (Hafen) vor, welche für Weisshohlglas ungefähr 100 kg für Tafelglas 300—400 kg (auf französischen Hütten 500—600 kg, auf englischen bis zu 2500 kg), für Spiegelglas 800—1000 kg fassen. Die Hafen werden von dem Feuer eines Flammofens (s. u.) umspielt. Zur Darstellung bleihaltiger, sowie feinster, weisser Glassorten, welche vor Asche, Flugstaub und Kohlenstaub (damit Blei nicht reducirt werde) ängstlich zu schützen sind, versieht man die Hafen mit einer Kuppe (H Fig. 1), welche eine zur Herausnahme von Glasmasse nur gerade ausreichend grosse, mit einem oder zwei Vorsatzkuchen versehene Arbeitsöffnung (Schnauze) besitzt. Bleiglas wird häufig (wenn keine Gasfeuerung angewandt wird) in bedeckten Hafen geschmolzen. Siemens hat einen Hafen construirt, in dem gleichzeitig und ununterbrochen Glasmasse geschmolzen, geläutert und in den zur Verarbeitung geeigneten dickflüssigen Zustand übergeführt wird. Der Innenraum des Siemens'schen Hafens ist durch Querwände in 3 Theile zerlegt. In dem ersten wird der Satz geschmolzen. Die flüssige Masse fliesst, sobald sie diese erste Abtheilung anfüllt, über den Rand der Scheidewand in den zweiten (Läuterraum) hinüber. Hierbei wird sie in dünner Schicht der intensivsten Hitze ausgesetzt. In dem Masse als man in den Schmelzraum Glassatz nachgiebt, füllt sich der Läuterraum mit Masse; dieselbe wird hier, indem die eingeschlossenen Gasblasen emporsteigen, gereinigt und sinkt zu Boden. Durch eine dem Boden nahe Oeffnung in der-

jenigen Scheidewand, welche den Lauterraum von dem Arbeitsraume trennt, steigt die soweit gereinigte Masse in letzterem empor und wird hier noch weiter auf die zur Verarbeitung erforderliche Temperatur abgekühlt. Neuerdings findet bei der Darstellung von Bouteillen- und ordinärem Weisshohlglas der ganze Schmelzprocess direkt auf der ausgehöhlten Sohle eines mit Gasheizung versehenen Schmelzofens (Wannenofen s. u.) statt. — Die Masse zur Herstellung der Hafen muss feuerfest sein, sie darf von der geschmolzenen Glasmasse nur möglichst wenig angegriffen werden. Man verwendet daher als Grundmasse Chamotte, d. h. gebrannten, von Kalium und Eisen möglichst freien Thon und benutzt als Bindemittel frischen. Das feingemahlene Material wird mit Wasser angemacht und häufig durchgearbeitet, der geformte Hafen wird darauf langsam (3 Monate) getrocknet, alsdann in einem besonderen Ofen angewärmt, darauf zuerst bis auf Roth-, zuletzt auf Weissgluth erhitzt (getempert). In diesem glühenden Zustande bringt man den Hafen auf seinen Platz im Schmelzofen („Hafensetzen"), wo er mit bereits fertig geschmolzenem Glase („Scherben") inwendig glasirt („einglasirt") wird. Ein Hafen hält durchschnittlich 6—7 Wochen. Man füllt beim Betriebe den Satz nach und nach ein.

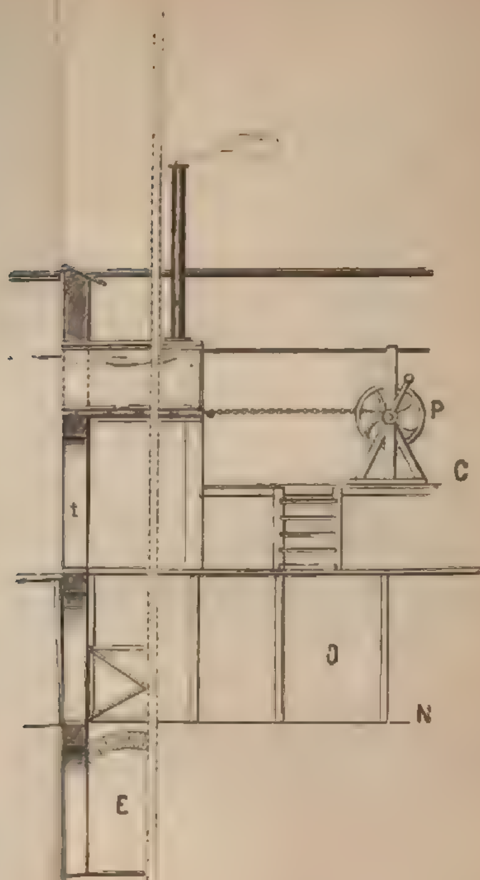
Bei Anlage der Glasöfen wird die Entwickelung einer gleichmässigen Temperatur in einem möglichst kleinen Raume (um Wärmeverluste zu vermeiden) erstrebt. Man verwendet s. g. stehende Flammöfen, d. h. die vertikal unter dem Herde entwickelte Flamme schlägt durch eine geeignete Oeffnung in letzterem empor und umspielt die dort aufgestellten Hafen. Der Schmelzraum befindet sich auf diese Weise über dem Feuerraume. Dadurch, dass die Flammen von dem, den Ofen bedeckenden Gewölbe zurückgeworfen werden, erreicht man, dass sie die Hafen gleichmässig von allen Seiten (oben, unten, vorn, hinten) bestreichen. 4—12 Hafen stehen entweder im Kreise oder in einer Ellipse um die Feuerung herum oder an den beiden Seiten derselben entlang. Dem entspricht die Form der Oefen: rund, elliptisch, rechteckig. Im letzten Falle wird die Wärme am vollständigsten, im ersten am unvollständigsten ausgenützt, weil sich in der Mitte des Ofens eine ungenutzte Zone höchster Temperatur befindet. — Für das zur Erbauung des Ofens zu verwendende Material gelten dieselben Anforderungen, welche an die Hafenmasse gestellt wurden. Die bei der Schmelzung sich verflüchtigenden Alkalien greifen das Material an. Früher erbaute man den Ofen derart aus feuchten Thonsteinen, dass derselbe, vollendet, gleichsam ein Ganzes bildete. Um ungleichmässigem Schwinden vorzubeugen, musste ein solcher Ofen aber sehr langsam getrocknet werden,

dennoch war ein öfteres, den Betrieb unterbrechendes Reissen nicht zu vermeiden. Jetzt werden die verschiedenen Theile, da sie hinsichtlich der Feuerbeständigkeit verschiedene Anforderungen erheben, aus verschiedenem Material erbaut. Das äusserste Mauerwerk beansprucht eine weit geringere Feuerbeständigkeit als die innersten Theile. Zu letzteren verwendet man stets calcium- und eisenfreie, feuerfeste Steine, als Mörtel feuerfesten Thon; für das den Ofenraum oben abschliessende Gewölbe (Kappe) benutzt man Dinas. Alle sonstigen, nach Schablonen zu formenden Theile werden aus Hafenmasse (Chamotte) gefertigt, der man, um dem Schwinden entgegenzuarbeiten, einen Zusatz von Sand, welcher sich beim Erwärmen ausdehnt, giebt. Ein Ofen hält $^1/_2$—1 Jahr. Früher waren mit den Schmelzöfen verbunden (durch die abziehende Feuerung derselben geheizt) die *Oefen zum Glühen des Rohstoffs* (Calcinir- und Frittöfen), ferner die zum *Anwärmen der Häfen* (Anwärmöfen, Temperöfen) und die zum *Kühlen der fertigen Glaswaare* (Kühlöfen). Die ersteren besitzen nichts eigenthümliches. Die *Kühlöfen* (s. a. Fig. 10) richtet man jetzt gewöhnlich für ununterbrochenen Betrieb ein. Ein Kanal von 2—3 m. Breite wird so geheizt, dass die Temperatur von dem einen bis zum andern Ende allmählich abnimmt. Man legt oder stellt die fertigen Gegenstände meist auf kleine, eiserne Wagen, welche auf einem den Ofen durchziehenden Schienenstrang laufen, und führt den ersten Wagen an dem heissesten Ende in den Kanal ein. Nach einiger Zeit wird er durch einen neu eingeführten ein Stück weiter, in eine schon etwas kühlere Region geschoben und so fort in immer weniger heisse Theile, bis er schliesslich am anderen Ende des Kanals vollständig erkaltet herausgezogen wird.

Als *Brennstoff* gewährt Holz, wegen seiner Reinheit und starken, rauchfreien Flammbarkeit besondere Vorzüge. Man verwendet aber aus ökonomischen Rücksichten in grösstem Umfange Steinkohle (Boëtius' Ofen s. Fig. 1) und namentlich neuerdings erfolgreich Generatorgase. Besonders besitzt die Siemens'sche Regenerativfeuerung (s. weiter hinten Fig. 10, Tafelglashütte) grosse Verbreitung. 1874 gab es in Deutschland und Oesterreich 57, im Auslande 33 Glasfabriken, die mit derselben arbeiteten. 1877 waren in Deutschland allein 208 Siemens'sche Glasöfen im Gange.

*Beschreibung der Oefen.**) Fig. 1 stellt einen (sehr verbreiteten) *Ofen nach dem System Boëtius* dar. Derselbe liefert bei geringem Kostenverbrauch eine intensive und gleichmässige Temperatur und daher eine gleichmässige Schmelze. Von dem „Hüttenplanum" *N* aus

*) Ist aus Versehen nicht „petit" gedruckt.


P
C
t
N
E



führen Ausläufe (schiefe Ebenen) *E* nach der Sohle der „Stocharkanäle“ (Zuführungsgänge zu den Rosten, um dieselben von Schlacken, Steinen u. s. w. stets reinigen zu können) *K*, *K*; *V* ist ein gewölbter Verbindungsgang der Kanäle *K*, *K*, auf welchem eine sattelförmige Feuerbrücke ruht; *r*, *r* sind die Roste der Kohlenschachte *F*, *F*; *u*, *u* Schienen zur Auflage der Stochereisen, *i'*, *i'* Schieber zur Regulirung des Luftzutritts durch die Düsen *i*, *i* in den Feuertrichter *Q*. Diese in der Skizze punktirt angegebenen Kanäle gehen zu beiden Seiten der Kohlenschachte, und von diesen nur durch eine schwache Mauer getrennt, an denselben in die Höhe. Die glühenden Mauern der Schächte übertragen so ihre Hitze an die durchströmende Luft, welche bei *i*, *i*, auf jeder Seite des Trichters *Q* erhitzt in denselben eintritt und die Verbrennung der Feuergase bewerkstelligt. *S*, *S* sind die Schürkanäle, in gleicher Höhe mit dem Fabrikplanum *N* gelegen, *s*, *s* sind die Schürlöcher; *K'*, *K'* bedeuten die Zuführungskanäle aus den Schächten *F*, *F* in den Trichter *Q*. Die Hüttensohle *M* erreicht man von *N* aus durch Aufläufe oder Treppen. Auf ihr erhebt sich der Schmelzraum. Um die Mündung von *Q* gruppiren sich darin 8 Häfen *H*. Jeder derselben steht zwischen Pfeilern, welche Züge nach dem oberhalb des Schürraums gelegenen Kühlraum und nach dem Schlot enthalten. Bei *x* ist der Eintritt der Verbrennungsgase; jeder Hafen wird auf diese Weise regelmässig von der Flamme umspült. Vor jedem Hafen befindet sich ein „Vorsatzstein“ *v*, über welchem der Hals des Hafens um 5 cm. hervorragt. Er wird mit 2 „Kuchen“ (Platten aus feuerfestem Thon, die genau die Hälse oder „Schnauzen“ der Häfen verschliessen) geschlossen. Die Oeffnungen um die Hälse bis an die Pfeilerbögen sind mit feuerfestem Thon zugesetzt. Zu beiden Seiten der Hälse sind noch kurze Muffeln *y* zum Anwärmen der Pfeifen eingelegt. Ein flaches Gewölbe schliesst den Schmelzraum. Dasselbe ist durchbrochen von den Zügen *z*, *z*, *z'*, *z'* und einer Oeffnung im Schlussstein, worauf ein sogenanntes „Männchen“ *m* sitzt. Durch dieses kann die Flamme in den Kühlraum gelangen. Aus dem Kühlraum gehen 2 Geleise, auf denen Kühlwagen *W* laufen, durch den „Kühlstrang“ (Kühlkanal) *Z*. Der ganze Zug wird durch die Kettenrolle *P* im Sortirraum *O* bewegt und geregelt. Der Kühlraum ist durch ein Gewölbe geschlossen;

über diesem setzt sich der Schlot trichterförmig fort. In den Trichter münden 4 Züge z', z', während die andern z, z in den Kuhlraum münden. p ist das Podest der nach dem Kühlraum führenden Treppe n, n (in der Zeichnung findet sich nur die Lage derselben durch Punkte angedeutet). o ist eine durch eine Platte verschliessbare Thür in dem Schlottrichter zur Regulirung des Zuges. T ist ein Temperofen für einen Hafen; die Thore desselben sind im Innern mit feuerfestem Thon ausgefüttert. A ist ein Arbeitsöfchen mit 2 Plätzen, deren 3 in der Hütte stehen, e, e sind die Vorsatzkuchen mit den Arbeitsöffnungen. b, b sind 2 Glasmacherstühle. t' ist die Thür nach dem Sortirraum C, t eine Thür nach dem Raum R, welcher durch Fachwerk getrennt, je nach Bedürfniss, Gemenge-, Scherben- und Formenkammern enthält. O, O, Räume unter R und C dienen als Lagerplätze für Kohlen, Kisten, Fässer u. s. w.





Fig. 2.

Fig. 2 zeigt einen **Kühlofen mit direkter Feuerung**, wie er noch jetzt in den meisten böhmischen und schlesischen Hütten gebräuchlich. r ist der Rost, a der Aschenfall, z der Feuerkanal, k der Kühlraum, e die Eintrageöffnung (Blechthüre mit verschiedenen verschliessbaren Oeffnungen).

In neuerer Zeit werden die Hafenöfen durch einen fast doppelt so ökonomischen Apparat verdrängt, den **Siemens-schen Wannenofen**. In demselben bildet die Sohle eines Flammofens, welche mit Regenerativfeuerung geheitzt wird, selbst einen grossen Hafen, in dem nach Art des Siemens-schen Hafens (s. u.) gleichzeitig und vielfach ununterbrochen geschmolzen, geläutert und gearbeitet wird (Fig. 3) [1877 waren in Deutschland 31 Wannen, darunter nur 9 mit ununterbrochenem Betriebe im Gange]. — In Fig. 3 ist G der Steinkohlegasgenerator, e der Fülltrichter, s die schiefe Ebene,

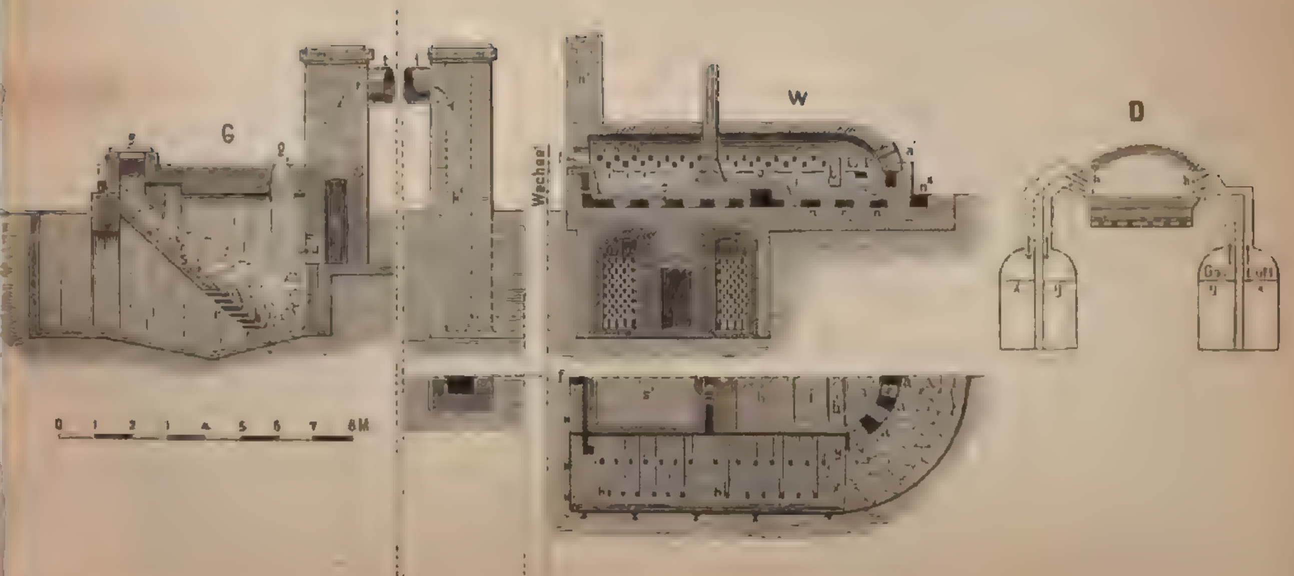


Fig. 3.



r der Rost, a die Austrittsöffnung des Gases durch k in die Theerkondensationsröhre t, t; o und z sind Oeffnungen zum Einführen von Schüreisen, k' ist der Kanal zu den Wechseln. Die letztern sind hier fortgelassen, weil sie bei dem Tafelglasofen (Fig. 3) gegeben sind. W ist der Wannenofen; darunter ist ein halber Grundriss, zur Seite (D) ein Schema für Luft- und Gaszutritt gezeichnet. x, x sind die Hauptluftkanäle, y, y die Hauptgaskanäle, h, h, h u. s. w. bedeuten die Kanäle für die Partialluftströme, i', i', i' u. s. w. für die Partialgasströme, n, n, n u. s. w. sind die Abkühlungskanäle für die Wanne, n⁰ der Lufteintritt dazu, n' der Luftaustritt, f ist die Oeffnung zum Einlegen des Gemenges. Die Sohle (Wanne, W) ist durch 2 Scheidewande (b u. b'), welche nicht bis an das Gewölbe reichen, in 3 Abtheilungen zerlegt. In die erste (Schmelzraum, s') gelangt der Satz (durch f), wird hier geschmolzen und tritt durch Kanäle in den Läuterungsraum l. Hier trifft ihn ein frischer Gas- (Feuer)strom und macht die Masse dünnflüssig. Nach erfolgter Reinigung geht das flüssige Glas durch Kanäle in den, nicht mehr geheizten, mit etwa 100 Arbeitsöffnungen versehenen, Arbeitsraum a'. Die Läuterung wird auch in diesem noch durch eine Reihe von Ringen aus Hafensubstanz, welche in der Glasmasse schwimmen und sich an ihrer Peripherie berühren, fortgesetzt. Die Ringe erschweren nämlich das Uebertreten der Masse, indem diese sich an ihnen staut, und sie umschliessen zugleich reinste Glasmasse, welche der Bläser durch die Arbeitsöffnungen a'' a'' u. s. w. aus ihnen schöpft. — Steht die Masse im Schmelzraum 45 cm. hoch, so hat die Schicht im Lauterraum eine Dicke von 25 cm. Alle der höchsten Temperatur ausgesetzten Theile des Ofens sind aus feuerfestem Steine erbaut, zugleich aber von Luftkanälen (s. o.) umzogen, welche eine unausgesetzte Kühlung bewirken. Der Wannenofen gestattet nach Siemens gegenüber dem alten Ofen 1) eine vollständigere Raumausnützung, 2) die Erzielung einer höheren Temperatur, wodurch an dem theueren Flussmittel (Alkali) im Satze gespart wird, 3) eine Brennstoffersparniss von bis zu 80 Proc.

Die Einrichtung der **Tafel- und Spiegelglashütten** ist bei der „Glasformung" S. 41 Fig. 10 und S. 43 Fig. 12 dargestellt und beschrieben.

Das **Rühren** bei der Darstellung von optischem Glas (zur Erzeugung einer ganz gleichartigen, von Blasen, Streifen und Wellen vollständig freien Masse) geschieht mittelst eines, in den betreffenden Hafen eingeführten, starken, eisernen Hakens, welcher, soweit er in das Glas taucht, von einer Thonhülle umgeben ist.

Belegen der Spiegel. 1) **Mit Zinnamalgam.** Dabei wird das Stanniolblatt (etwas grösser als der Spiegel werden soll) auf eine

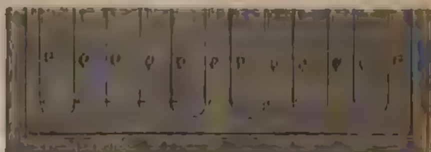
horizontale, geschliffene Schiefer- oder Marmorplatte ausgebreitet und von den in ihm enthaltenen Falten befreit. Dann bringt man alle Theile des Zinns zunächst mit wenig Quecksilber in Berührung (Antränken), und führt dadurch seine Oberfläche in einen teigartigen Zustand über, in welchem es an dem Glase leicht haftet. Nun wird eine einige mm hohe Quecksilberschicht auf die Platte gegossen; dieselbe bleibt auf dem amalgamirten Zinnblatte ohne weiteres stehen. sie ist ausserdem durch Ränder, welche den Tisch einfassen, am Herabfliessen verhindert. Hierauf schiebt man die mit grösster Sorgfalt gereinigte Glastafel auf das Quecksilber, auf dem sie schwimmt und belastet sie mit Gewichten, um das überschüssige Quecksilber auszupressen. Ist so die grösste Menge des letzteren entfernt, so wird der Belegtisch allmählich geneigt, so dass die Neigung nach 24 Stunden 10 – 15 Grad beträgt. Ist man soweit gelangt, dann lässt sich der Spiegel schon ohne Gefahr der Schädigung des Belegs schräg gegen eine Wand lehnen. Dabei fliesst immer noch etwas Quecksilber (in eine untergestellte Wanne) ab. Nach 4 Wochen erst ist der Spiegel ganz fertig. 5 qm Spiegelglas erfordern 2–$2^1/_2$ g Amalgam von 23 Proc. Zinn.

2) Die Darstellung der Silberspiegel geschieht entweder (für grössere Spiegel) nach Petitjean oder (für kleinere) nach Liebig. Im erstern Falle findet die Versilberung durch Erwärmen einer Lösung von Silberammontartrat auf 60° statt, im letzteren durch Reduction einer Lösung von Silbernitrat, Ammoniak und Natriumhydroxyd mittelst einer solchen von Traubenzucker und Kupfertartrat in der Kälte. Bei dem Petitjean'schen Verfahren entsteht keine ganz zusammenhängende Silberschicht, wohl aber bei dem von Liebig. Petitjean arbeitet auf durch Dampf geheizten Belegtischen. Das Glas bleibt zuerst 15 Minuten mit der Versilberungsflüssigkeit in Berührung, wird dann abgespült und noch ein zweites Mal 25 Minuten lang eingetaucht. Es befinden sich dann 29—30 g Silber auf dem Quadratmeter Glasfläche. Fig. 4 bezeichnet einen Versilberungstisch mit der Wärmeschlange ϱ, ϱ. ϱ' ist ein Dampfzuleitungsrohr, ϱ'' ein Ableitungsrohr. — Nach dem Liebig'schen Verfahren bringt Martin die zu versilbernde Tafel nur mit der Oberfläche der erst eben zusammengegossenen beiden Lösungen 10 Minuten lang in Berührung.

Färben des Glases. Dabei würde das Färben durch die ganze Masse meist eine zu intensive, undurchsichtige Farbe geben. Man färbt daher meist das Glas nicht in der ganzen Masse, sondern überzieht es nur mit einer oder mehreren dünnen Schichten von gefärbtem Glase (Ueberfangglas). Das Ueberfangen bietet ausserdem den Vortheil, dass zu dem Farbglase die sonst in vielen Fällen (z. B. in der Tafelglasfabrikation) zu kostspieligen Bleigemenge benutzt werden können. Mitunter werden beide Seiten der Glasfläche mit verschieden gefärbten Massen versehen, wodurch man die Wirkung einer Mischfarbe gewinnt. Durch Schleifen der

fertigen Gegenstände lassen sich die Untergrundfarben zum Vorschein bringen und dadurch zahllose Muster erzeugen. —

Die älteste **Glasmalerei** bestand in der Zusammensetzung verschieden gefärbter Glasstücke (**Glasmosaik**).*) Man verband diese einzelnen Glasstückchen mittelst Blei. Die Glasmalerei der Gegenwart ist eine Verknüpfung von Glasmosaik mit wirklicher Malerei. Die erstere bildet gleichsam den Grund, auf dem das Gemälde hervorgebracht wird. Als Farben zu letzterem dienen leichtschmelzbare Glasflüsse, welche durch die beim Glasfarben (S. 21) genannten Metalloxyde gefärbt sind. Sie werden in feingeriebenem Zustande auf beide Seiten der Glastafeln aufgetragen (dadurch wird der Effekt erhöht) und nachher wie bei der Porcellanmalerei eingebrannt (an die Glastafeln festgeschmolzen).



B



Fig. 4.

II. Glasformung. („Ausarbeitung.") **Uebersicht.** Das Ausformen der zähflüssigen Glasmasse geschieht durch Blasen, Pressen, Blasen und Pressen, Giessen, Ziehen. — Das anscheinend nächstliegende Verfahren, das **Giessen** in Formen ist wegen des zähflüssigen Zustandes des Glases (dasselbe füllt die feineren Höhlungen der Gussformen nicht aus) nicht allgemein ausführbar. Man giesst daher nur grosse Platten für Schaufenster, Spiegel u. a. Dabei dient als Form eine Platte, die von Eisen oder Bronce gefertigt ist und ein Paar Laufschienen trägt, welche die Dicke der zu giessenden Platte bestimmen. Zwischen diesen Schienen bewegt sich eine Walze, welche die Glasmasse vor sich herdrängt und vertheilt (siehe Näheres „Spiegelglashütte" Fig. 12 S. 43). — **Geblasen** werden die meisten Hohlgefässe, ferner das zur Herstellung von Fensterscheiben

*) Unter **Glasmosaik** versteht man auch eine ganz andere Art von Bildern, nämlich solche, welche aus kleinen gefärbten Glaswürfeln bestehen, die in Cement eingedrückt und so befestigt sind; solche Bilder (z. B. das berühmte an der Siegessäule in Berlin) besitzen grosse Widerstandsfähigkeit.

und von gewöhnlichen Spiegeln bestimmte Tafelglas. — Das Pressen macht die Formgebung sehr leicht. Man presste früher nur kleinere, massive Gegenstände (Stöpsel, Pfeffer- und Salzfässchen). Dem Verfahren standen ähnliche Schwierigkeiten wie dem Giessen (s. o.) entgegen. Jetzt ist man im Stande, auch Biergläser, Bockbecher, ganze Tafelaufsätze, Teller u. s. w. in schöner, tadelfreier Waare durch Pressen darzustellen. Besonders liefern amerikanische und englische Fabriken gutes Pressglas, doch auch solche in Frankreich, Belgien und Deutschland. Nordenglische Fabriken, welche ein sehr schönes Pressglas herstellen, benutzen (nach Lunge) ein Alkali-Baryt-Glas. [Satz: reinster Sand 100 kg, Soda (95 Proc.) 30 kg, Kaliumsalpeter 2 kg, Bariumcarbonat (gefälltes) 55 kg, Brocken derselben Zusammensetzung 100 kg. Entfärbung hiezu: Arsenikmehl 300 g, Borax calc. 185 g, Nickeloxydulcarbonat 13,5 g, Cobaltoxydulcarbonat 1,5 g]. — Hohlgefässe (besonders Flaschen) von gleicher Form und gleichem Inhalte (mit erhabener Schrift oder Zeichnung) werden gleichzeitig geblasen und gepresst, indem man sie in Formen bläst. Dies Verfahren ist rascher als einfaches Blasen. — Durch Ziehen stellt man nur Röhren und Stäbe her.

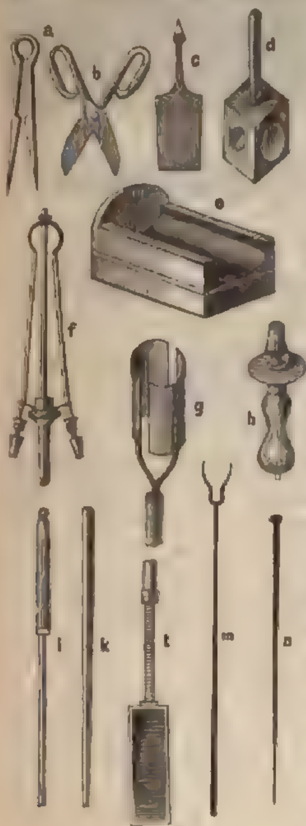


Fig. 5.

Ausführung. *Blasen.* Es dient hierzu ein 1—2 m langes, eisernes Rohr (Pfeife i in Fig. 5), welches am einen Ende mit einer Wulst (Kopf) versehen ist, um die Glasmasse aufzunehmen und an der anderen eine Holzumhüllung als Schutz für die Hände der Arbeiter trägt; auf diese ist ein Messingmundstück, um die Lippen besser

anlegen zu können, aufgesetzt. Häufig bedient man sich auch einer nur aus Eisen bestehenden Pfeife k (Fig. 5). Als *Hülfswerkzeuge* werden ausserdem noch die folgenden verwandt (Fig. 5): a) Wirtelscheere, b) Scheere, c) Streichblech mit Nabelöffner, d) Marbelklotz (Walgerholz), e) Walzenkaudel, f) Flaschenhalszange, g) Flaschenschuh, h) Einstich, i) Gemengeeinlegeschaufel, m) Hintragegabel, n) Heft- oder Nabeleisen. — Fig. 6 zeigt einen böhmisch-schlesischen *Arbeitsplatz* auf einer „Arbeitsbühne“: b) ist der Stuhl, eine mit 2 geneigten Lehnen (Fahrkissen) versehene Bank, um darauf der (horizontal liegenden) Pfeife mit der daran befindlichen Glasmasse eine rollende Bewegung ertheilen zu können; o) bedeutet einen Wassertrog mit dem „Pfeifenknecht“ p und dem Brettchen a für das Handwerkszeug; u ist ein Brockentrog. — *Betrieb.* Eine Hauptrolle spielt hiebei die Benutzung der Centrifugalkraft. Der Bläser nimmt aus dem Hafen oder aus der Wanne an den Kopf der Pfeife eine bestimmte Menge Glasmasse und gibt derselben durch Rollen auf einer Platte oder in der Marbel eine birn- oder cylinderartige Form und treibt dieselbe dann durch Einblasen, wie bei Seifenblasen, nur mit weit grösserem Kraftaufwande, zu beliebiger Grösse auf. Durch Drehen der Pfeife, durch Andrücken der Scheere oder anderer Hülfswerkzeuge (ähnlich dem Treiben und Drücken auf der Drehbank) und durch fortgesetztes Blasen lässt sich die Form beliebiger Hohlgegenstände erreichen. Nach Vollendung derselben löst man die Masse durch örtliche, plötzliche Abkühlung mittelst eines Tropfen Wassers von der Pfeife ab und bringt sie sofort 3—12 Stunden lang in den Kühlofen. Die allmähliche *Entstehung einer Weinflasche* veranschaulicht Fig. 7, die eines Weinglases Fig. 8. — In gleicher Weise fertigt man andere Flaschen, ferner Kolben und Retorten. Der Hals der letzteren wird dadurch gebogen, dass man die Mündung der Pfeife verschliesst und die sehr lang ausgestreckte Glasmasse empor hält. Dabei biegt sich der Bauch der Retorte um, er kann aber nicht abbrechen oder scharfe Ecken bilden, weil die eingeschlossene Luft dieses verhindert.



Fig. 6.

Zum Blasen von *hohlen Cylindern*, wie sie besonders zur *Herstellung von Fensterscheiben und gewöhnlichen Spiegeln* verwandt werden (die schwierigste Operation), stellt sich*) der Arbeiter auf eine, vor dem Ofen befindliche, erhöhte Bank oder vor eine oblongoide Grube. Durch wiederholtes Eintauchen in den Hafen versieht er den Kopf der Pfeife mit der zur Darstellung des Cylinders erforderlichen Menge

*) Im Auszuge aus *Grothe*, Mechanische Technologie, Gorinchem 1874.

Glas (10—15 kg). Die Masse bildet eine Kugel, welche man ein wenig von der Pfeife abschiebt (a Fig. 9) und dann senkrecht nach oben gekehrt aufbläst. Wegen des zuweilen sehr bedeutenden Gewichts der Glascylinder ist das Blasen derselben sehr mühsam;

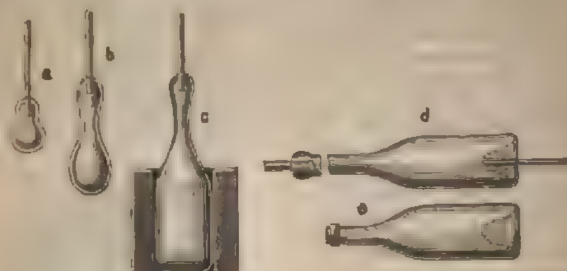


Fig. 7.

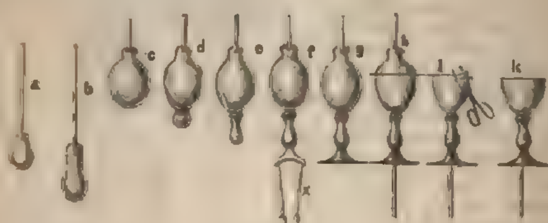


Fig. 9.

es wird dadurch erleichtert, dass der Arbeiter ein wenig Wasser in den Mund nimmt und dieses beim Blasen einspritzt, worauf er die Mündung der Pfeife mit den Lippen verschliesst, es werden hierdurch Wasserdämpfe erzeugt, welche, da sie nirgends einen Ausweg finden, das Glas bis zur gewünschten Grösse ausdehnen. Bei dieser Verrichtung bewirkt die Schwerkraft, dass die Ausdehnung des Glases hauptsächlich nach der Seite stattfindet (b Fig. 9), wodurch die Kugel sich schon im Anfange der Form des Cylinders nähert. Das obere Ende der Kugel, an dem die Glasmasse noch sehr dick ist, wird einige Zeit, um diese stark zu erhitzen und weich zu machen, in die Arbeitsöffnung gehalten; sodann richtet man in diesem Zustande die Kugel mit der Pfeife nach unten, bläst sie weiter aus und gibt ihr die Gestalt von c Fig. 9. Hierauf wird die Masse zum zweiten Male weich gemacht und dann, während man die Pfeife bei dem hölzernen Griffe festhält, sehr schnell in einem vertikalen Kreise herumgeschwungen, wobei die Glastheilchen der Centrifugalkraft folgen und in der Richtung der Pfeife ausgereckt werden; dadurch entsteht ein 1—1,75 m langer Cylinder, mit einem kugelförmigen Abschluss

und ziemlich dünnen und gleichmässigen Wänden (d Fig. 9). Um den kugelförmigen Theil am Ende des Cylinders abzubrechen, braucht man nur die Stelle, an der man den Sprung wünscht, mit einem kalten oder angefeuchteten Stücke Eisen zu berühren; leichter jedoch und ohne Glasverlust wird die Walze dadurch geöffnet, dass man auf die Mitte der dieselbe schliessenden Halbkugel eine kleine Menge Glas bringt, welches hier erweicht, dann diesen Theil der Walze anwärmt, wobei die Pfeife durch den Daumen geschlossen wird. Durch die hiebei erfolgende Ausdehnung der eingeschlossenen Luft öffnet sich die Walze an der erweichten Stelle. Man schneidet sodann den erweichten Rand glatt, wärmt wieder an und lässt die eingebogene Wandparthie auslaufen oder man hält das vorderste Ende einen Augenblick in die Arbeitsöffnung und bläst zugleich mit voller Kraft hinein, dabei dehnt sich das weichgewordene Glas noch weiter aus, gibt endlich nach und zerreisst; die stark nach aussen gedrückten Glastheilchen weichen schnell nach der Seite aus und kommen endlich in der Richtung der Cylinderwände zu liegen, wie e (Fig. 9). Zuletzt wird der Cylinder durch Berührung mit der nassen Scheere von der Pfeife abgebrochen und aufrecht auf den Boden gestellt. α (Fig. 9) bedeutet einen „Pfeifenknecht" (Eisengabel zum Auflegen der Pfeife, am Wassertroge angebracht), β einen „Marbelklotz" (Wulgerholz), γ ein „Streichblech (eisernes Blech zum Abstreichen des Ueberschusses von aufgenommener Glasmasse). — Das Gewicht des fertigen Cylinders beträgt nur die Hälfte von dem der Glasmasse, welche an die Pfeife genommen wurde. — Der Cylinder muss nun noch in eine Platte verwandelt werden. Er lässt sich leicht in einer Ebene ausbreiten, wenn man ihn seiner Länge nach aufsprengt

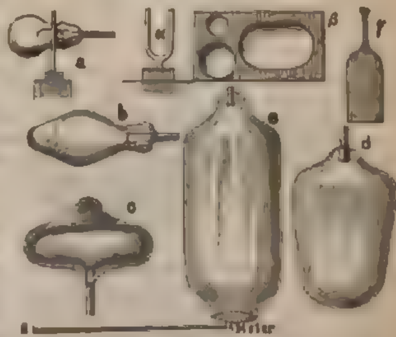
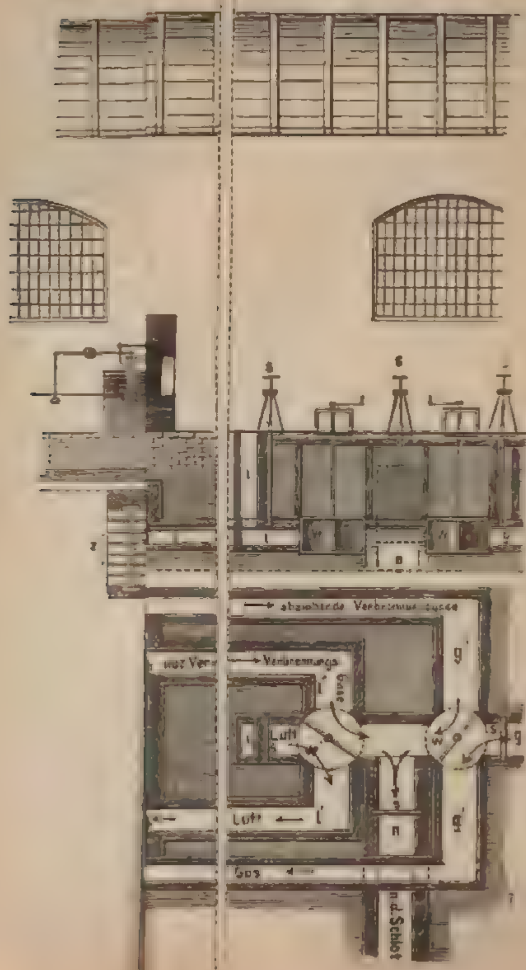


Fig. 9.

und dann zum Weichwerden erwärmt. Die cylinderförmig gebogene Glasplatte legt sich dabei aus einander. Das Aufsprengen geschieht in der Regel dadurch, dass man den abgekühlten Cylinder auf einen hölzernen Block („Schragen") legt, ihn sodann an der inneren Seite mit einer Schicht Kohlenpulver bestreut und darauf mit einem glühenden Eisenstabe wiederholt seiner ganzen Länge nach bestreicht. Dadurch entsteht in dem Glase eine ungleichmässige Spannung, vermöge deren es springt. Die Kohlenschicht hat den Zweck, das Hängenbleiben von Eisenoxyd an der Glasfläche zu verhindern. Das Weichmachen und Ausbreiten des aufgeschlitzten Cylinders (Strecken) geschieht in einer Art von Flammofen (Streckofen), dessen Arbeitsherd etwa 2 m lang und 1,5 m breit ist und aus einer

10 cm dicken, an der oberen Fläche abgeschliffenen und etwas polirten Thonplatte besteht. Zur allmählichen Anwärmung der Cylinder benutzt man die abziehende Feuerung des Streckherds. Die Feuergase müssen nämlich einen von der Streckplatte auslaufenden engen und horizontalen Kanal durchziehen, durch welchen die Glascylinder, nach einander, allmählich dem Streckherd immer näher geschoben werden; sie empfangen auf diese Weise nach und nach eine immer höhere Temperatur und kommen schon glühend auf den Herd. — Zum Theil wird die abziehende Feuerung auch zur Heizung des Kühlofens benutzt, in welchen die fertigen Glastafeln aus dem Streckofen gelangen und so lange verweilen müssen, bis man sie mit den Händen anfassen kann. Der Kühlofen schliesst sich an den Streckofen, als ein ungefähr 10 m langer, gemauerter, mit einem Gewölbe überdeckter Gang an; durch denselben läuft der Länge nach ein Schienengleis, auf welchem ein grösserer Wagen für die Streckplatte steht, die damit je nach Belieben entweder in den Streck- oder in den Kühlofen gebracht werden kann, ferner befinden sich daselbst einige, aneinander gekuppelte kleine Wagen, welche, mit gestreckten Platten beladen, die ganze Länge des Kühlofens einnehmen. Der Arbeiter nimmt zunächst mit einer langen, eisernen Gabel den vordersten, schon glühend gewordenen Glascylinder aus dem Ausführkanal der „Röhre", setzt ihn mit der Längsspalte nach oben gekehrt auf die Streckplatte und zieht ihn nach der Mitte des Ofens. Bald beginnt das Glas weich zu werden, vermöge seines Gewichtes sich zu biegen und sich uneben und wellenförmig niederzulegen. Alsdann streicht man mit einem, an einer langen eisernen Stange befestigten Stück Holz, welches sehr schnell verkohlt und verbrennt, wiederholt über das weiche Glas und drückt es so auf allen Stellen dicht an die ebene Fläche der Streckplatte. Hierauf wird der Wagen mit der gestreckten Glastafel durch die Seitenwand nach dem Kühlofen geschoben. — Die Anzahl der Construktionen von Streck- und Kühlöfen ist sehr gross. Das Princip des Biévez'schen Kühlofens, welcher sich überall, wo man ihn benutzt, bewährt hat, besteht darin, dass in dem etwa 10 m langem, 1,5 m breitem Kühlkanale die Tafeln durch einen einfachen Mechanismus allmählich ein Stück weiter, in immer kältere Gebiete des Kanals bewegt werden. Jedesmal wenn eine eben gestreckte Platte in den Kühlkanal und zwar in den wärmsten Theil desselben eingeführt wird, bewirkt der Arbeiter durch eine einfache Hebelbewegung, dass sämmtliche in dem Kanal enthaltenen Glastafeln etwas weiter rücken. Die an der wärmsten Stelle befindliche gelangt in die zweitwärmste, die von dieser in die drittwärmste und so fort. Es wird dies durch ein unter der Sohle des Kühlkanals versenktes Rahmenwerk bewerkstelligt (siehe Fig. 10). — Die gestreckten Tafeln, etwa 115 cm lang und 80 cm breit, werden nach dem Abkühlen mit Seifenwasser gebürstet, mit gewöhnlichem Wasser abgespült und dann getrocknet. Hierauf folgt das Abschneiden der Ränder, das Zertheilen in Stücke von bestimmter Grösse und das Ausschneiden solcher Stellen, welche beim Blasen oder Strecken nicht gut ausgefallen sind.

Früher, in England noch jetzt, wurden die Scheiben so



Luft
Luft
Gas
n.d. Schlot



dargestellt, dass man an der Pfeife eine Kugel von mässiger Grosse erzeugte, dieselbe am Hefteisen befestigte und darauf von der Pfeife trennte. Wurde die hierdurch geoffnete Kugel im Ofen wieder erweicht und darauf am Hefteisen rasch umgedreht, so erweiterte sich die Oeffnung immer mehr, die Kugel wurde immer schalenartiger, zuletzt (fast plötzlich) ganz flach und eben und so zu einer Tafel. Die auf diese Weise dargestellten Scheiben waren in der Mitte so dick, dass man Stucke zum Gebrauch nur in Halbmondform herausschneiden konnte (Mondglas). Das Mondglas war glanzender und besass weniger Erhöhungen und Vertiefungen als Walzenglas.

Auf die oben beschriebene Weise nimmt man auch gewöhnlich das Blasen von grossen Flaschen und Ballons z. B. fur Sauren u. s. w. vor.

Das Innere einer Tafelglashütte (Fig. 10). Die obere Halfte der Zeichnung giebt den Längsschnitt, die untere Halfte den Querschnitt. Die Hütte enthält den Glasofen G, den Arbeits-(Trommel) Ofen A mit Gasfeuerung, den Streckofen (Biévez) S und 2 Temperöfen T zu beiden Seiten des Glasofens. — Jeder Glasofen ist mit 8 Hafen besetzt. Vom Generator (Skizzen davon siehe beim „Wannenofen" und bei der „Gusspiegelfabrikation" gelangt das Gas durch den Kanal g (rechts Fig. 10) abwechselnd je nach der Stellung des Wechsels w in die Kanale g' und g'' und durch diese in die zugehorigen Regenerationskammern k. Die Luft gelangt durch Kanal l abwechselnd, je nach Stellung des Wechsels w', in die zugehorigen Kammern. In dem, in der Zeichnung angenommenen Falle tritt das Gas durch g', die Luft durch l' in die zugehörige Kammer. In jeder Kammer sind die feuerfesten Regeneratorsteine so übereinander geschichtet, dass sie möglichst viel Oberflache darbieten. Durch e, e treten erhitztes Gas und Luft in den Feuertrichter und die hier gebildete Flamme schlägt durch t in den Schmelzraum. Bei t' treten die Verbrennungsprodukte aus dem Schmelzraum durch e, e in das andere Kammerpaar, erhitzen die darin befindlichen Steine und ziehen durch die Kanäle g'' und l'' und durch die Wechsel w und w' in den Kanal n nach dem Schlot. Bei Drehung der Wechsel (alle halbe Stunden) wird der Gang der abziehenden Feuerung und der zuströmenden Gase und Luft gewechselt (Bd. I, 49). h, h sind (8) Häfen im Ofen; H bedeutet die Hafenthore, auf jeder schmalen Seite, d die Glastaschen zum Sammeln von abgelaufenem Hartglase unter den Feuertrichtern t und t'. s, s, s sind die Absperr- und Regulirungsventile für Gas, Luft und abziehende Verbrennungsprodukte. — Beim Arbeitsofen A liegen die Kammern zu beiden Seiten des Ofens; die Einrichtung der Wechsel ist ganz wie beim Glasofen. o ist die Eintrittsöffnung für die Flamme, o' die Austrittsöffnung, oder umgekehrt; a, a sind die Arbeitslöcher (hier nur 4 wegen beschraukten Raumes, sonst gewöhnlich so viel wie Hafen), b, b bedeuten die Arbeitsbuhnen mit je einem Ober- und einem Untertrog γ, γ (Obertrog als Wasserbassin, Untertrog als Brockenkasten), c, c die Schwenkgruben (tiefe Gruben zum Ausschwenken der Cylinderwalzen). — Beim Streckofen S sind r, r die Feuerungen, v die Streckwagen, u, u, u die Leitstangen,

i, i, i, i die Winkelhebel zur Hebung des Rahmenwerks, x, y die Platte, worauf der Streckwagen läuft. q bedeutet die Oeffnung zum Einführen der Scheibenhebegabel, m, m, m ist der Kühlkanal, z der Griff zum Ziehen des Rahmenwerks. p ist ein Lager (Spreng-Bock) für Walzen.

Die Verarbeitung des Krystallglases gleicht ganz der des gewöhnlichen, die Masse ist leichtflüssiger und daher bequemer zu handhaben.

Beim *Pressen von Glas* wird die erforderliche Menge geschmolzener Glasmasse in eine hohle, meist aus mehreren, durch Charniere verbundenen, Stücken bestehende Form von Gusseisen, Messing oder Thon eingeschlossen und einem grösseren oder kleineren Drucke ausgesetzt. Damit die Luft entweichen könne, befinden sich in der Form Oeffnungen, die so fein sind, dass die Luft, aber nicht das Glas sie zu durchdringen vermag. Fig. 11 zeigt eine Glashebelpresse. f ist die eiserne Form auf verschiebbarer Platte p; k der Presskern, v Führungsarm des Pressstempels, h der Hebel, c ein Gegengewicht zu h.

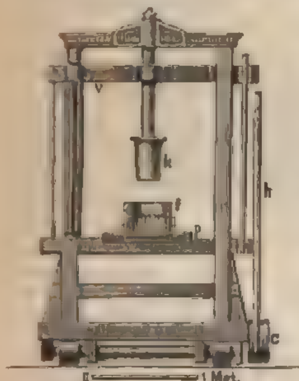


Fig. 11.

Das *Ziehen* von Röhren und Stäben beruht darauf, dass ein Stück weichen Glases beim Ausziehen dünner wird, ohne dass dadurch die Gleichförmigkeit des Querschnittes eine Beeinträchtigung erleidet. Eine dickwandige Hohlkugel an der Pfeife liefert eine Röhre, eine massive Kugel einen Stab.

Beim *Giessen* der Spiegelplatten wird die in grossen Hafen geschmolzene Glasmasse mittelst eines Krahns über den Giesstisch gebracht. Der letztere ist gleichfalls auf Rädern beweglich, so dass man ihn vor den Kühlofen, der demnächst die fertige Platte aufnehmen soll, hinfahren kann. Die 15—18 cm dicke Giessplatte von Bronce oder Gusseisen ruht auf kleinen Rädern, so dass sie sich mit der Platte nach vollendetem Gusse leicht in den Kühlofen bewegen lässt. Der Guss selbst geschieht in der Weise, dass die Glasmasse möglichst gleichmässig auf die mit 2 Rändern, (deren Höhe der Dicke der Scheibe entspricht), versehene vorgewärmte Gussplatte (Fig. 12) ausgegossen wird, worauf andere Arbeiter mit einer bronzenen, glatten Walze über die Glasmasse hinfahren, um dieselbe eben zu streichen. Die fertigen Platten durchschnittlich 5 m lang, 3 m breit, gehen für die Zwecke der Verglasung vielfach in dieser Gestalt als Rohglas in den Handel. Sie sind niemals eben, ihre Flächen sind nicht parallel genug, um unmittelbar zur Herstellung von Spiegeln verwandt werden zu können. Zu diesem Zwecke muss man sie noch schleifen und poliren. Da-


F
G
H


T
T



[redacted]

bei geht die Hälfte des Gewichtes an Glas verloren. Auch geblasene Scheiben werden mitunter zur Erhohung ihrer Schönheit und um sie matt zu machen, geschliffen. — Das Schleifen geschieht fast stets mittelst Maschinen in der Weise, dass man eine Platte (Bodenglas) mit Gyps auf die Schleifbank kittet und auf dieser, beziehungsweise gegen diese eine oder mehrere, in einen eisernen Rahmen befestigte andere Platten (Oberglas) reibt, schleift (schiebt und dreht). Zwischen die beiden Platten bringt man die Schleifmittel. Im Anfang wird scharfer und grober, mit Wasser angemachter Sand, neuerdings auch wohl gepochter Feuerstein verwandt (Grobschleifen), dann feinerer Sand (Klarschleifen), zuletzt Schmirgel (Feinschleifen). Man spült das Schleifmittel häufig ab und erneuert es. 4 oder 5 Tafeln Oberglas können auf einem Bodenglase geschliffen werden. — Beim Poliren der auf diese Weise matt geschliffenem Tafel tritt an Stelle des Oberglases ein mit Filz bekleidetes, hölzernes Brett, an Stelle des Schleifmittels Englischroth, auch Zinnasche mit Wasser.

Das Innere einer Gussspiegelhutte (Fig. 12). Die obere Hälfte der Zeichnung stellt einen Langs-, die untere einen Querschnitt dar. Schacht G bezeichnet den Holzgasgenerator mit dem Rost R; F ist der Fulltrichter, a die Ausstromungsoffnung des Gases in die Kanale k und aus diesen in den Sammelkanal k'; m, m sind Oeffnungen zum Reinigen von k, k; s°, s, s' s'' bedeuten Regurlirschieber für Gas, Luft und abziehende Verbrennungsprodukte. T ist eine Treppe zur Rostgrube, T' eine Treppe zum Fullplateau Das Gas tritt durch den Kanal k in die eine der beiden Kammern des Ofens ein, die Luft in die andere. In den, im Grundriss als kürzere, schwarze Linien dargestellten Kanälen steigen Gas einerseits und Luft andererseits in die Hohe, erwarmen sich dabei an den glühenden Wanden der Kanale (in der Zeichnung die längeren schwarzen Linien in den Kammern), durch welche fortwährend die abziehenden Verbrennungsprodukte hindurchstreichen. Gas aus der einen Kammer und Luft aus der anderen treten durch i, i aus, vereinigen sich und schlagen als Flamme durch o, o in den Schmelzraum. Hier um- und überspült dieselbe die Schmelzwannen und tritt durch e, e, e, e in die schon angedeuteten langeren Kanale; die Verbrennungsprodukte sammeln sich in den Querkanalen r, r und treten aus diesen in den Schlotkanal. Dieser Ofen zeichnet sich vor dem Ofen mit sogen. wechselnder Flamme dadurch aus, dass in allen Theilen des Schmelzraumes eine regelmassige Temperatur und nicht, wie beim Wechelfeuer, eine fortwährend schwankende herrscht. Ferner fallt hier der kostspielige Wechselapparat weg und die mit diesem zusammenhängende willkürliche Stellung des Gas- und Luftstromes seitens der Arbeiter. Die Schieberventile werden durch Muttern, welche auf einer Spindel mit Skala laufen, gestellt. — Im Schmelzraum S des Ofens O stehen die Wannenhafen h, h (8 an der Zahl); t, t u. s. w. sind 8 Hafenthore. K ist ein Laufkrahn zum Transport der Wannen h, h u. s. w. P ist der Gusstisch, W die Walze, V eine Vorgelegetrommel zum Aufwinden der Zugketten der Walze, U ein Transporttisch, M sind die Kuhlofen, q die Feuerungen dazu, Z der Kamin. Fig. 13 bezeichnet einen Wagen für den Hafentransport, Fig. 14 einen Wannenhafen.

Das *Schleifen von Gefässen* aus Krystallglas, um daran Facetten, Verzierungen u. dergl. anzubringen, oder Muster in Gläsern zu erzeugen, die durch Ueberfang gefärbt wurden, geschieht auf der Drehbank ähnlichen Maschinen. Nur befindet sich hier, umgekehrt wie beim Drehen von Metall, der zu schleifende Gegenstand in der Hand des Arbeiters, während die Bank die Schleifmittel festhält. Man schleift die Gegenstände auf Steinen oder eisernen Scheiben, welche fortwährend mit Schmirgelpulver versehen werden, zuletzt behandelt man sie auf einer hölzernen Scheibe mit Schmirgel und polirt mittelst Bimsteinpulver auf einer mit Filz oder Leder bekleideten Scheibe. — In ähnlicher Weise werden Linsen geschliffen.



Fig. 13.

Die Darstellung des *irisirten Glases* (s. S. 26) geschieht in sogenannten Irisiröfchen (Fig. 15). Diese werden an einem Arbeitsloch des Glasofens angebracht oder mit eigener Feuerung versehen. Die Flamme schlägt bei a und i ein. Die Schale s enthält die Irisirmischung (s. S. 26). k ist ein Zug-Kamin mit Klappe. Der zu irisirende Gegenstand befindet sich noch an der Pfeife.

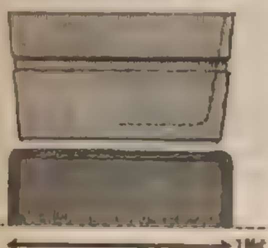


Fig. 14.

Neuerdings ist von Tilghmann ein originelles Verfahren des Glasschleifens eingeführt (Sandstrahlgebläse). Durch einen Luft- oder Dampfstrom wird feiner Quarzsand, Schmirgel- oder Korundpulver gegen die zu schleifende Glasfläche geschleudert. Jedes Körnchen erzeugt auf derselben eine Vertiefung. In 10—15 Minuten ist die Mattirung vollendet. Längere Einwirkung führt schliesslich zur Durchlöcherung des Glases. Bedeckt man die Glasplatte mit weichen Gegenständen (Papier, Zeug, Oelfarbe, Pflanzenblätter), so wird die Wirkung des Sandes von den bedeckten Stellen abgehalten. Auf diese Weise lassen sich die mannigfachsten Muster, z. B. das eines Spitzengewebes, selbst Photographien in das Glas einätzen. Werden nämlich*)

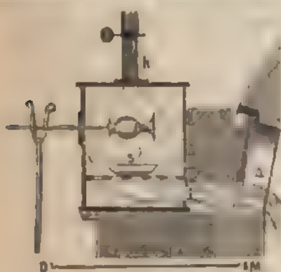


Fig. 15.

*) Nach R. v. Wagner.

„Negative“ auf Glasplatten copirt, welche mit Chromsäureleimlösung, wie sie zur Darstellung der sogen. Kohlebilder dient, überzogen sind, so bilden die nach dem Abwaschen der belichteten Platte stehenbleibenden Partien des Leimüberzuges eine Schablone, welche gestattet, die entblössten Stellen des Glases mittelst des Sandstrahles zu ätzen. Copirt man, statt auf eine mit Chromsäureleimlösung überzogene Glasplatte, auf einen ebenso präparirten Harzkuchen, so kann mittelst des Sandstrahles aus diesem eine Matrize hergestellt werden, deren galvanoplastischer Abdruck zur Wiedergabe der Photographie dient.

Das Ueberfangen des Glases bei der Glasfärbung geschieht entweder a) so, dass man die mit gefärbter Glasmasse versehene Pfeife in einen Hafen mit farbloser taucht und dadurch das gefärbte Glas mit farblosem überzieht und den Gegenstand alsdann fertig bläst, (das Mengenverhältniss zwischen gefärbtem und farblosem Glase bedingt die Intensität der Färbung); oder b) (Böhmen) man vertheilt möglichst gleichmässig über die an der Pfeife befindliche farblose Glasmasse ein Stückchen eines zu diesem Zwecke früher dargestellten dicken Stabes (Zapfen) von gefärbtem Glase; oder c) (England) es wird eine längliche Kugel (I) von gefärbtem Glase erblasen, diese Kugel wird vorn geöffnet und erweitert, dann bläst man mittelst einer zweiten Pfeife derart in sie hinein eine zweite Kugel (II) von grösserer Wandstärke, dass sich die Wandungen beider innig berühren; nun wird I von der ersten Pfeife abgesprengt, man wärmt darauf die doppelwandige Masse an der zweiten Pfeife wieder an und verarbeitet sie in gewöhnlicher Weise weiter.

Glaszierrath u. dergl. Filigran-, Petinet- oder Fadenglas ist eine durchsichtige Glasart, in der weisse oder gefärbte Fäden oder Stäbchen wie Schraubengänge nebeneinander liegen, oder nein etzartiges Flechtwerk bilden. Sie wird (nach Benrath) so dargestellt, dass man zunächst runde oder vieleckige, gefärbte oder farblose Stäbchen bläst, diese zerbricht und in eine Thonform längs der aufsteigenden Wand kranzförmig einsetzt und in den inneren Raum der Form ein an der Pfeife erblasenes Kölbchen bringt. An dieses letztere heftet der Bläser, indem er es weiter aufbläst, den Stabkranz. Die mit dem Kölbchen aus der Form gehobenen Stäbchen liegen zunächst als erhabne Rippen auf dem farblosen, kleinen Ballon; dieser wird daher angewärmt und durch Marbeln an seiner Oberfläche geebnet, dann wird das Kölbchen mit der Zange nach unten zu ausgezogen, der Boden, welcher keine Streifen zeigt, mit der Scheere abgeschnitten, worauf man die, das Stabmuster enthaltenden Wandungen an ihrem untern Ende zusammenkneift und hierdurch alle Stabenden in einem Punkte vereinigt. Ist dieses geschehen, so kann, nach erfolgtem Wiederanwärmen, das zu bildende Gefäss wie gewöhnlich ausgearbeitet werden, wobei es dann eine von oben nach unten verlaufende, je nach dem Umfange der Wand bald dichtere und schmälere, bald weitläufigere und kräftigere Streifung gewinnt. Die namentlich zu Briefbeschwerern benutzten *Millefiorigläser*, in denen kurze Glasstäbchen oder Scheiben in allerlei Form und Farbe mit einander abwechseln, werden

folgendermaassen dargestellt. Die Stäbchen erhalt man durch regelmassiges Ueberziehen der an der Pfeife befestigten Glasmasse mit Glassorten von anderer Farbe und durch bestimmte mechanische Bearbeitung. Wird z. B. an der Pfeife eine kleine Menge von schwarzem Glase befestigt dieses bis zum Festwerden abgekühlt, darauf in einen Schmelzhafen mit rothem Glas getaucht, alsdann die Kugel durch Drücken mit, einem Stücke Holz sechseckig gemacht, hierauf die sechseckige oder prismatische Masse in grun gefarbtes Glas gebracht und schliesslich die auf diese Weise erhaltene massive, kugelformige Masse nach gehöriger Erhitzung zu einem Stabe ausgezogen, so wird der Querdurchschnitt eines solchen Stücks in der Mitte einen kleinen schwarzen Kreis zeigen, den ein rother, sechseckiger Stern umgiebt, der seinerseits wieder von einem grünen Ringe eingeschlossen wird. Man vereinigt nun solche Stäbchen auf's Neue in regelmässiger Abwechselung und umhüllt sie dann mit gefarbtem oder ungefarbtem Glase. Von solchen Staben abgebrochene Scheiben liefern Rosetten, Blumen u. a. Aus diesen werden die Millefioriglaser in der Weise verfertigt, dass man die Scheiben in gehöriger Ordnung nebeneinander auf eine Thonplatte stellt, an die Pfeife eine Kugel von farblosem Glase nimmt und diese mit dem vordersten abgerundeten Ende gegen die Scheiben andrückt, das Ganze mit einer weiteren Menge ungefarbten Glases uberzieht und den Gegenstand nach der gewöhnlichen Weise fertig macht. Man sieht bei den Millefioriglasern die Stabchen nicht auf der Seite, sondern allein auf dem Querdurchnitte und zwar vergrössert durch das (halbkugelförmig) darüberliegende Glas. — *Glasinkrustationen.* Plastische Gegenstände aus Thon oder Speckstein erhalten durch Ueberziehen mit Bleiglas vermoge einer kleinen Menge Luft, welche sich zwischen dem Thone und dem Glase befindet, einen matten Silberglanz und erscheinen daher silbern; ein gelber Grund giebt ihnen ein goldenes Aussehen. — *Glasperlen.* Die massiven oder venetianer Glasperlen werden aus verschieden gefarbten, runden, eckigen oder gerippten glasernen Röhren gemacht, indem man diese neben einander auf eine Bank legt, die mit einer gewöhnlichen Futterschneidebank verglichen werden kann, und dann mit einem Messer, dessen schneidende Kante ein wenig stumpf gemacht ist, kürzere oder längere Stücke davon abstösst. Zum Abrunden der scharfen Rander werden die Stucke mit Holzkohlenpulver, Gips oder Graphit vermischt und dann in eine eiserne Trommel gebracht, welche man unter fortwährendem Umdrehen so stark erhitzt, dass das Glas weich zu werden beginnt, dabei ziehen sich die scharfen Rander zusammen und schwinden; man lässt die Trommel mit den Glasstucken langsam abkuhlen. [1874 wurden für mehr als 6 Mill. *M* Perlen aus Venedig ausgeführt; $^1/_4$ davon ging nach Ostindien, $^1/_8$ nach England.] — Die unachten Perlen werden vor der Glasbläserlampe gefertigt; man blast dünne Kügelchen aus farblosem Glase, bricht diese ab und füllt sie hierauf, jedes besonders, mit ein wenig weissem oder gefarbtem Wachse oder mit den, in Wasser und Gummi fein geriebenen Bauchschuppen des sogen. Weissfisches; es gehören 18–20 000 Fische dazu, um $^1/_2$ kg der sogen. Perlenessenz (orientalische Perlenessenz) dar-

zustellen. — *Marmorirtes Glas* wird durch Zusammenrühren von farblosem und gefärbtem Glase (auch wohl von mehreren Sorten des letzteren), welches sich in zahflussigem Zustande befindet, erhalten. — *Eisglas.* Die daraus gefertigten Gefässe erscheinen nach unzählig vielen Richtungen mit Sprungen und Rissen versehen, so dass sie wie aufthauendes Eis aussehen. Man stellt das Eisglas durch plötzliches Eintauchen der noch gluhenden, fertig geblasenen Gegenstande in kaltes Wasser dar. Dabei entstehen zahllose Sprünge, welche durch ein nun folgendes, vorsichtiges Erwarmen am Weiterlaufen gehindert und darauf durch schwaches Blasen weiter verbreitert und grösser gemacht werden.

Aufsicht. Die in der Glasindustrie vorkommenden Untersuchungsmethoden von Erzeugniss, Rohstoff und Betrieb weichen von den allgemein angewandten Verfahren der Bestimmung von Silikaten, von Alkali, Kalk u. s. w. nicht ab.

Wasserglas.

Erzeugniss. 1) Kali- und Natron-Wasserglas, Kaliumsilikat und Natriumsilikat. — Beide stellen, gut gereinigt, farblose, klare Lösungen von öl- bis syrupartiger, auch wohl von gallertartiger Beschaffenheit dar oder bilden eine dem Glase gleichende, aber weniger glänzende, amorphe, durchsichtige, farblose Masse (oft mit grünlichem Schimmer), welche sich bei längerem Kochen in Wasser löst (daher der Name). Da das flüssige Wasserglas in der Regel in hölzernen Gefässen aufbewahrt wird, besitzt es häufig eine gelbliche bis bräunliche Färbung. Im Handel kommen vorwiegend Lösungen von annähernd 33 Proc., seltener von 66 Proc. Silikat vor. — 2) Doppelwasserglas ist ein Gemenge von, mit Kieselsäure vollständig gesättigtem, Kalium- und Natriumsilikat; 3) Fixirungswasserglas wird ein Gemisch von Kaliumwasserglas und Natriumkieselfeuchtigkeit (S. 48) benannt. 4) Wasserglascomposition s. S. 51.

Zusammensetzung, chemisches Verhalten u. s. w. Das Wasserglas ist von wechselnder Zusammensetzung je nach der Art und Menge der angewandten Rohstoffe und der Höhe der beim Bildungsprocess beobachteten Temperatur. Nach Knapp bildet sich beim Zusammenschmelzen von gleichviel Molekülen Kieselsäureanhydrid und Bikaliumcarbonat bei einer

Temperatur zwischen Roth- und Weissgluth die kieselsaurereichste Verbindung $SiO(OK)_2$. Dieselbe entsteht auch, wenn Bikaliumcarbonat im Ueberschuss vorhanden und die Temperatur sehr niedrig ist. Auf die hochste Temperatur gesteigert, entsteht die kaliumreichste Verbindung $Si(OK)_4$. Schmilzt man 2 Molekule Kieselsaureanhydrid mit 3 Molekülen Bikaliumcarbonat zusammen, so bildet sich $Si_4O_3(OK)_{10}$. Aus 1 Molek. Kieselsaureanhydrid und 3 Molek. Bikaliumcarbonat entsteht $Si_2O(OK)_6$, ein Theil des Alkalicarbonats bleibt unverandert. Durch Vermehrung des Kieselsaureanhydridzuschlags lasst sich der Gehalt an Silikatgruppen im Alkalisilikat noch über die Formel $SiO(OK)_2$ hinaus steigern. Die Silikate werden aber immer schwerer schmelzbar. Ein aus 1 Th. Kieselsaure und 3 Th. Bikaliumcarbonat erschmolzenes Silikat enthalt noch freies Bicarbonat und ist an der Luft zerfliesslich (Kieselfeuchtigkeit). — Binatriumcarbonat verhalt sich der entsprechenden Kaliumverbindung analog, nimmt nur weniger Kieselsäure auf als diese. Natriumwasserglas bildet dünnere Lösungen als Kaliumwasserglas und scheidet beim Concentriren früher Kieselsaure ab (vermuthlich in Folge der Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft); stark concentrirte Lösungen sind deshalb alkalireicher als weniger concentrirte. Natriumwasserglas ist zersetzlicher aber billiger als Kaliumwasserglas. Gemenge der Silikate der beiden Alkalien schmelzen leichter als jedes einzeln für sich. — Die Wasserglas-Lösungen werden schon durch das Kohlendioxyd der Luft, unter Abscheidung von alkaliarmeren und daher unloslichen Silikaten, zersetzt, sie müssen daher (namentlich sehr silikatgruppenreiche und stark verdünnte Lösungen) in verschlossenen Gefassen aufbewahrt werden. Man kann sie verhältnissmässig stark eindampfen, ohne dass sich etwas abscheidet; bei einem bestimmten Concentrationsgrad bildet sie eine Gallerte. Langsam eingetrocknet liefern sie eine anfangs glänzende, nach und nach aber matt werdende Masse. Aus der Losung des Kaliumwasserglases lassen sich durch Alkohol ($^1/_4$ Vol.) Verbindungen gallertartig fallen. Sie ziehen sich nach einigen Tagen zu einer pulverformigen Masse, welche vollstandig in Wasser löslich ist, zusammen. Auch Salze fallen aus Wasserglaslösungen Silikaten.

Verwendung. Man benutzt der Billigkeit wegen weitaus am meisten Natriumwasserglas. Eine grosse Reihe von Verwendungen gründet sich auf das Verhalten einer dünnen Silikatlösung, porösen, mineralischen Stoffen (selbst Holzwerk), welche man damit tränkt, steinartige Härte zu verleihen, sie zu „petrifiziren“ (mineralischer Leim). Dabei findet haufig, z. B. wenn man Kreide mit Wasserglaslösung trankt, wodurch dieselbe eine fast marmorartige Harte erhalt, keine Umsetzung statt, es geht kein Kaliumcarbonat in Lösung, sondern die Erscheinung beruht nur auf Adhasion oder vielleicht auf molekularer Verbindung. Wird dagegen Aetzkalk oder gelöschter Kalk mit Wasserglaslösung getränkt, so bildet sich unter Ausscheidung von Kaliumhydroxyd Calciumsilikat. In gleicher Weise verhalten sich Gyps, Magnesium- und Zinkoxyd, beziehungsweise -carbonat. Die Reaktion verläuft in letzterem Falle unter Abspaltung von

Kaliumhydroxyd beziehungsweise -carbonat.*) — **Dieses Verhaltens wegen wird Wasserglas verwandt 1) zur Herstellung künstlicher Steine.** Ransome's künstliche Steine, welche durch Gleichmassigkeit, Widerstandsfahigkeit und Scharfe der Formen ausgezeichnet sind und namentlich in Amerika, England und Indien verwandt werden, fabricirt man durch inniges Mischen (in einer Mühle) von zahflüssigem, sehr alkalireichen Wasserglas (1,7 Volgew.) mit dem 18–24fachem Volum getrockneten, feinen und gepulverten Sandes. Die plastische Masse wird in gewünschter Weise geformt und mit Calciumchloridlösung getrankt. Man saugt die letztere mittelst Luftpumpe in den Stein hinein und setzt denselben dann innerhalb der Lösung noch einer Temperatur von 100° C. aus. Dabei entsteht Calciumsilikat, welches das Bindemittel liefert und Natriumchlorid, welches ausgewaschen wird. Das Auswaschen gelingt bei grossen Stücken nur schwierig vollstandig, in Folge dessen wittert Natriumchlorid aus und beeintrachtigt die Güte des Steines. — Dadurch, dass man an Stelle des Calciumchlorids Portlandcement und in Alkali losliches Kieselsaureanhydrid zu dem Gemische von Sand und Wasserglas hinzusetzt, erhalt man einen immer harter werdenden Stein. Das Wasserglas soll sich mit dem im Portlandcemente enthaltenen Kalk in Calciumsilikat und Natriumhydroxyd umsetzen, dieses bildet mit der vorhandenen in Alkali loslichen Kieselsaure Kaliumsilikat, welches von neuem wie oben mit Kalk in Reaktion tritt. Dieser Rundlauf der Reaktionen, der erst mit der Ueberführung aller vorhandenen löslichen Kieselsaureanhydrids in Calciumsilikat aufhören wurde, erreicht wahrscheinlich schon früher dadurch sein Ende, dass nicht die Gesammtmenge des Natriumhydroxyds in Freiheit tritt, sondern ein Theil desselben stets durch Bildung von Natrium-Calciumsilikat aus dem Kreislaufe verschwindet. — Andere Vorschriften zur Fabrikation von künstlichen Steinen: a) 30 Th. Quarzsand, 1 Th. Bleioxyd, 10 Th. Wasserglas (Ordway). b) Ein Gemisch von hydraulischem Cement, Kalk und Wasserglas wird mit einem solchen von hydraulischem Cement und Dolomit, welches nicht hoher als auf 400° erhitzt war, versetzt. c) Die kunstlichen Steine der Victoria Stone Company in London erhalt man durch Vermischen von Granitabfallen mit hydraulischem Cement und Eintauchen der erhärteten Steine in Wasserglaslösung. Sie finden als Bausteine, Fliessen, zu Gossensteinen, Kaminsimsen, Thurschwellen, Treppenstufen u. dgl. Verwendung. — **Wasserglas wird 2) mit Schlemmkreide oder Zinkoxyd angemacht als Kitt für Stein, Glas, Porcellan u. s. w. benutzt. Die Masse lässt sich durch Metalloxyde färben und dann poliren. Mit fein gemahlenem Schwerspath versetzt wird Wasserglas zur Dichtung von Weinflaschen mit Metallkapsel-Verschluss benutzt, 3) verwendet man es vielfach als härter, fester, wasserdicht**

*) Fur die Richtigkeit dieser (herrschenden) Ansicht will Verf. nicht eintreten; dieselbe dürfte sich experimentell schwierig nachweisen lassen.

machenden und daher vor Verwitterung schützenden Anstrich auf Häusern, Denkmälern, überhaupt auf Sandstein, welcher dadurch nicht nur undurchlässiger (Fenstersohlbänke) und wetterbeständiger, sondern auch glatter, daher dem Anhaften von Staub, Russ weniger ausgesetzt ist und daher sauberer erhalten bleibt. [Der Anstrich auf Häuserwänden darf nach Ansicht Vieler*) nicht so dick und dicht sein, dass die Ventilation durch denselben beeinträchtigt wird.] Wasserglas wird 4) zur Erhöhung der Haltbarkeit von xyloplastischen Gegenständen verwandt. (Holz wird durch Behandlung mit Salzsäure in eine formbare Masse übergeführt, die man in die gewünschte Form presst und darauf mit Wasserglaslösung behandelt.) 5) Bedient man sich des sog. Fixirungswasserglases zu einer Art Wandmalerei (Stereochromie). Bei dieser verkittet, verkieselt das Wasserglas die Farben so fest mit dem Malgrunde, dass das Bild allen atmosphärischen Einflüssen, der Verwitterung, dem Rauch, sauren Dämpfen, plötzlichem Temperaturwechsel u. a., denen die Frescomalerei nicht zu widerstehen vermag, besser Trotz bietet. Bei letzterer müssen die Farben auf stets frischen Mörtel aufgetragen werden, nicht so bei der Stereochromie. Das Verfahren besteht darin, dass man auf die Malfläche, welche aus gewöhnlichem oder aus Wasserglas-Mörtel gefertigt ist, die Farben mit Wasser aufträgt und nach Vollendung des Gemäldes mittelst einer eigens dazu konstruirten Staubspritze (um die Farben nicht zu verwischen) Fixirungswasserglas aufspritzt. Hat man gewöhnlichen Mörtel angewandt, so wird, um die Farben nicht zu beeinträchtigen, mit dem Malen erst begonnen, nachdem der Kalk des Mörtels mit Kohlendioxyd aufgenommen hat. Man darf ferner nur gegen Alkali unempfindliche Farbstoffe verwenden. Wasserglas kann 6) für eine durch Wohlfeilheit und Dauerhaftigkeit ausgezeichnete Glasmalerei benutzt werden. Die Farben sollen sich ohne weiteres (ohne Einbrennen in der Muffel) mit dem Glase verbinden. Man verwendet es 7) an Stelle des Leims zum Auftragen von Farben (Wasserglasfarben) z. B. beim Anstrich von Häusern. 8) wird es zum Schutz gegen Feuer (Erschwerung der Entzündung) als Anstrich auf Holz, Leinewand u. s. w., namentlich für gröbere Bühnengegenstände

*) Nach Verf's. Ansicht ist gerade ein möglichst dichtes Baumaterial zu erstreben, da poröse Wandungen Feuchtigkeit u. s. w. aufsaugen und zu Krankheitserscheinungen u. dergl. Veranlassung geben. — Die Ventilation muss und kann ausreichend durch Fenster und Thüren bewirkt werden.

verwandt; ferner für Lagerräume mit feuergefährlichem Inhalte, für Fabrikräume mit entzündlichen Materialien, Abgängen, Staub u. s. w. Auf einen Anstrich von verdünnter Wasserglaslösung allein lässt man einen weiteren aus einem Theil Wasserglaslösung mit etwa $^1/_{20}$ an der Luft zerfallenem Kalk oder abgebundenem Cement unter Zusatz von etwas Kreide folgen; oder man verwendet eine Mischung aus 15 Theilen Kreide und 1 Theil frischem Cement, der mit Wasserglaslösung zu einer gut streichbaren Masse angerührt ist. 9) wird Wasserglas zur Reinigung von Schriftsetzer-Typen verwendet, wobei man seine kräftige Wirkung, verbunden mit grösstmöglicher Schonung der Formen und Bürsten rühmt. 10) Kalium-Wasserglas wird, auf leinene Binden gestrichen (in Frankreich häufiger als in Deutschland), von Aerzten an Stelle von Gyps zur Herstellung fester Verbände bei Gliederbrüchen u. s. w. benutzt. 11) Die ausgedehnteste Verwendung findet das Wasserglas (in Deutschland, England, Frankreich, Russland u. s. w.) als Zusatz zur Seife, namentlich zu gesottenen Palm- und Cocosnussölseifen. [Baerle & Co. (Worms) und Heinrich Pfropfel (Mannheim) bringen eine weiche, weisse Masse (Wasserglascomposition) von der Zusammensetzung: 12 Proc. Fettsäure, 18 Proc. Kieselsäure, 7,12 Natriumhydroxyd, 2,84 Proc. Glycerin, 59,95 Wasser als „vorzügliches Waschmittel" (?) in den Handel.] Das Wasserglas wirkt in der Seife einmal dadurch nützlich, dass es bei Benutzung von hartem Wasser die Bildung von unlöslicher, Schmutz mit niederreissender und daher schmutzig weisser Calciumseife, welche einen Verlust an Fettsäure bedingt und nur schwierig von der Faser zu entfernen ist, ausschliesst. Die bei der Verwendung von wasserglashaltiger Seife entstehenden Verbindungen: Calciumsilikat und Kieselsäure sollen sich leicht abspülen lassen. Hauptsächlich ist Alkalisilikat ein billigeres und vielleicht leichter zersetzliches Alkalisalz als fettsaures Alkali. Dem Uebelstande, dass die beim Waschen ausgeschiedene Kieselsäure durch Reiben und Schleifen später die Faser schädigen könnte, ist dadurch vorgebeugt, dass das bei Verwendung der wasserglashaltigen Seife sich bildende s. g. saure fettsaure Alkali die Kieselsäure umhüllt und leicht entfernbar macht. Dagegen ist die Benutzung von Wasserglas allein als Waschmittel, da dasselbe sehr alkalisch ist, nur unter bestimmten Voraussetzungen und Vorsichtsmassregeln zu empfehlen wie z. B. 12) zum Waschen bezw. Entfetten gewisser wollener und baumwollener Garne und Stoffe. [Es ist dabei von Wichtigkeit, durch rechtzeitiges Spülen und Wässern ein Niederschlagen der Kieselsäure auf

die Faser zu verhindern.] 13) Vermöge einer gewissen Aehnlichkeit der Kieselsäure mit der Thonerde im Verhalten zu Farbstoffen (namentlich denen aus dem Theer) wird Wasserglas zur Darstellung adjectiver Farbstoffe aus den Lösungen von substantiven in der Färberei (s. d.), besonders in der mit Anilinfarben verwandt. Es ermöglicht die sonst schwierige Färbung von Wolle durch Anilingrün. (Dass die Kieselsäure [als poröse Masse] und nicht etwa das Alkali die Anziehung auf die Farbstoffe ausübt, hat Reimann dadurch wahrscheinlich gemacht, dass er die Färbungen auch auf, mit Flusssäure geätztem, also von Alkali befreitem Glase erzielte.) 14) In der Zeugdruckerei verwendet man Wasserglas zum Fixiren an Stelle des theuereren Albumins und des Kuhkothes. — Ausserdem findet es noch zahlreiche Anwendungen in der Bleicherei, der Papierfabrikation, bei der Herstellung von Glasuren, zum Konserviren der Eier (an Stelle von Kalk), zum Oculiren der Bäume u. a. — Der Versuch, das Wasserglas zur Grundlage der Sodafabrikation zu machen (Gossage) ist nicht gelungen. — Bei allen Verwendungen des Wasserglases kommt ausserordentlich viel auf die Wahl der richtigen Concentration und Zusammensetzung desselben an.

Rohstoff. 1) Kieselsäure liefernde Stoffe: Quarz, reiner Sand, Feuerstein, geglühte Infusorienerde. 2) Kalium liefernde: Potasche oder Aetzkali, oder Natrium liefernde: Soda oder Aetznatron, in neuerer Zeit Sulfat, selten (Kuhlmann) Chilisalpeter.

Fabrikation. Uebersicht. Alkalicarbonat und Kieselsäure werden, wenn die letztere sich im krystallisirten Zustande (Quarz, Sand) befindet, unter Zusatz von Kohle, um die Zerlegung des Carbonates (unter Bildung von Kohlenoxyd) und das Schmelzen zu erleichtern, bei Weissgluth zusammengeschmolzen. Verwendet man amorphe Kieselsäure (Infusorienerde, Feuerstein), so gelingt die Zersetzung schon in wässriger Lösung unter erhöhtem (6—8 Atmosphären) Drucke. Um den Feuerstein zugänglicher zu machen, glüht man ihn vorher und schreckt ihn dann in Wasser ab. — Bei der Verwendung von Sulfat beim Schmelzprocess wird leicht ein unreines (sulfathaltiges) Produkt erhalten; bei etwaiger Verwendung von Salpeter kann die im Anfang bei niedriger Temperatur entweichende Salpetersäure

als Nebenprodukt gewonnen werden. — Das so gewonnene Rohwasserglas wird (nach nicht allgemein bekanntem Verfahren) gereinigt.

Vorschriften zur Fabrikation. Kaliumwasserglas: 45 Th. Quarz, 30 Th. Potasche, 3 Th. Holzkohlenpulver (Fuchs), oder 180 Th. weisser Sand, 125 Th. Potasche (90 procentig), 3 Th. gepulverte Holzkohle; Ausbeute ungefähr 80 Procent (Schür). Natriumwasserglas: 45 Th. Quarz, 23 Th. calcinirte Soda, 3 Th. Holzkohlenpulver; oder 100 Th. Quarz, 60 Th. wasserfreies Sulfat, 20 Th. Holzkohle (Fuchs); oder 180 Th. weisser Sand, 100 Th. Soda (52 procentig), 3 Th. gepulverte Holzkohle; Ausbeute ungefähr 80 Proc. (Schür). Fixirungswasserglas erschmilzt man aus 3 Th. calcinirter Soda und 2 Th. Quarzpulver, Doppelwasserglas aus 100 Th. Quarzpulver, 28 Th. gereinigter Potasche, 22 Th. calcinirter Soda, 6 Th. Holzkohlenpulver, oder durch Vermischen von 3 Vol. Kalium- und 2 Vol. Natriumwasserglas.

Ausführung. (Von den Fabriken im einzelnen geheimgehalten) Der Schmelzprocess wird auf der geneigten Sohle eines zweifeurigen Flammofens oder in Glashafen vorgenommen; er dauert 5—6 Stunden. Das durch Kohle dunkelgefärbte Schmelzprodukt (man kann die Farbe durch 3–4 Proc. Salpeter beseitigen) wird häufig zunächst abgeschreckt, dann gepocht und gemahlen und an der Luft liegen gelassen. Dabei zieht die Masse Feuchtigkeit an, die fremden, leichtlöslichen Salze wittern aus und werden durch Waschen der Masse mit kaltem Wasser, in dem sich Wasserglas sehr schwer löst, beseitigt. Das zurückbleibende Wasserglas löst man in dem fünffachen Gewicht kochenden Wassers, welches in der Regel in Gestalt eines Strahles überhitzten Dampfes angewandt wird. Etwa vorhandenes Alkalisulfid fällt man durch Kupferoxyd aus und dampft dann die Lösung zu der gewünschten Concentration ein.

Aufsicht. Erzeugniss. Vielfach benutzt man zur Prüfung der Wasserglaslösungen allein das Aräometer. Die Anzeige desselben wird aber nicht allein durch die Concentration, sondern auch durch die Zusammensetzung des Wasserglases bedingt.

II. Thonwaaren (Keramik).*)

Allgemeines.

Allgemeines. Geschichtliches. Die Herstellung der einfachsten Thonwaaren, die Töpferei, ist von allen Völkern schon auf einer frühen Stufe der Cultur betrieben worden. Aus ihr hat sich bei den einzelnen vorgeschrittenen, entsprechend deren Geschicklichkeit und Geschmack die Fabrikation der beiden Hauptgattungen der feineren Thonwaaren herausgebildet — des Porcellans und der Fayence, die erstere bei den Chinesen, die letztere bei den Arabern. Durch den Verkehr zum Gemeingut gemacht, erfuhren die Fabrikationsweisen bei den einzelnen Völkern Abänderungen, wodurch die verschiedenen, gegenwärtig gebräuchlichen Verfahren entstanden sind.

Erzeugniss. Thonwaaren: Porcellan, Fayence, Steingut, Steinzeug, Töpfergeschirr, feuerfeste Steine und Tiegel, Ziegel, Röhren, Ofenkacheln u. a.

Beschaffenheit. Die Masse der Thonwaaren besteht aus nicht geschmolzenen Silikattheilchen, welche durch geschmolzene zusammengehalten, verkittet werden.**) Diese Thatsache bedingt die Haupteigenschaften und Vorzüge der Thonwaaren gegenüber dem verwandten, eine stetige Schmelze bildenden, Glase. Die von nicht geschmolzenen Theilchen unterbrochene Schmelze springt nicht bei ungleichmässiger Erwärmung (Ausdehnung) und verändert beim Erhitzen ihre Form nur wenig (erweicht wenig).

---

*) Ausführlich in Knapp's Lehrbuch der chemischen Technologie, Braunschweig. — Verf. ist namentlich Herrn Dr. Bischof (Wiesbaden) für die von ihm gütigst gewährte Auskunft sehr verpflichtet.

**) In der Technik wird vielfach auch die blosse Vertheilung von nicht geschmolzenen Stoffen in wirklich geschmolzenen „Schmelzen“ genannt. Sind die ersteren vorherrschend, so spricht man von „Sinterung“.

Sind in der Masse die ungeschmolzenen Theilchen nur in geringer Menge vorhanden (Fritteporcellan s. u.), so nähert sich die Thonwaare dem Glase, sie ist fast durchsichtig und springt leicht. Herrschen sie dagegen vor, so dass die ungeschmolzenen Theilchen nicht innig miteinander (durch geschmolzene) verbunden sind, so besitzt die Masse keine Festigkeit gegen ungleichmässige Erwärmung, auch keine solche gegen Stoss (gewöhnliches Thongeschirr). Im echten, feinen Porcellan ist das Verhältniss der beiden Bestandtheile das günstigste, in diesem sind daher die werthvollen Eigenschaften der Thonwaaren am ausgeprägtesten.

Das die Masse der Thonwaaren bildende Silikat ist ein Aluminium- bzgw. Aluminium-Alkali- oder Erdalkali-(Eisen-)Silikat. [Glas ist meist Calciumalkalisilikat.] — Der Unterschied in der „Masse" der verschiedenen Thonwaaren ist bedingt einmal durch die bessere oder schlechtere Beschaffenheit der Rohstoffe (vorzugsweise des Thons), dann durch die grössere oder geringere Sorgfalt bei der Verarbeitung (s. u.). — Die Thonwaaren sind häufig, so z. B. alles Geschirr, mit einer Glasur versehen. Man giebt dieselbe den gesinterten Thonwaaren, um ihrer Porosität entgegen zu wirken, den geschmolzenen, um ihnen einen schönen Glanz zu verleihen. Die Glasuren sind durchsichtig, glasartig (solche werden für weisse Thonwaaren verwandt) oder sie sind undurchsichtig (Emailleglasuren) und dann weiss oder anders gefärbt. Sie werden in diesem Falle zur Verdeckung der Farbe bei gefärbten Thonwaaren benutzt. Die Glasuren sind entweder schwer schmelzbare Aluminium-alkali-silikate (für bei hoher Temperatur fabricirtes Geschirr), oder sie stellen (für bei niedriger Temperatur hergestellte Waare) leichtflüssige Bleisilikate dar.

Eigenschaften und *Verwendung*. Die mannigfache Verwendung der Thonwaaren beruht hauptsächlich auf folgenden vortrefflichen Eigenschaften derselben: 1) Ihrer Widerstandsfähigkeit gegen stofflich zersetzende Einflüsse, hauptsächlich ein mit der Güte der Thonwaare zunehmender, hoher Grad von Widerstandsfähigkeit gegen ungleiche Erwärmung; 2) auf der verhältnissmässig leichten Herstellbarkeit. Diese gründet sich auf die in dieser Beziehung werthvollen Eigenschaften des Thones (s. o.).

Eintheilung. Eine Eintheilung der Thonwaaren kann sich 1) auf die Eigenschaft der Masse (des „Scherbens") stützen, nämlich ob dieselbe viele geschmolzene Theilchen enthält und dadurch einen schmelzartigen Zustand angenommen hat und halb verglast erscheint (echtes Porcellan, Frittenporcellan, Steinzeug, Klinker) oder ob sie nur wenige ge-

schmolzene Theilchen enthält und daher gesintert erscheint (Fayence, gewöhnliche Töpferwaare, Backsteine, Ziegel). Die Waaren der ersten Art sind nicht, oder nicht bemerkbar porös, vermögen daher auch nicht Flüssigkeiten einzusaugen (haften nicht an der Zunge) und besitzen Klang. Die Thonwaaren der zweiten Klasse mit dem eigentlich „irdenen" Charakter haben einen sehr stark porösen, daher einsaugenden (an der Zunge haftenden), nicht klingenden Scherben. — Eine Unterscheidung kann sich weiter 2) auf die Reinheit des angewandten Rohstoffs und die damit schritthaltende Sorgsamkeit bei der Verarbeitung gründen. Zu bestem Erzeugniss (echtem Porcellan und Fayence) wird stets Material verwandt, welches man sehr sorgfältig verarbeitet. Aus weniger gutem Rohstoffe und mit geringerer Sorgfalt stellt man einerseits Steinzeug (Steintöpfe, Wasserleitungsröhren, Mineralwasserkrüge, Milchsatten) und die weissen Thonpfeifen, andererseits das gewöhnliche Töpfergeschirr (Kochtöpfe u. s. w.) dar. Die geringste Güte der Rohstoffe und die billigste und einfachste Verarbeitung kennzeichnet die Fabrikation der feuerfesten Steine einerseits, der Ziegel, Drains und Mauersteine andererseits. — Man unterscheidet 3) darnach, ob die Waare keine Glasur besitze, z. B. das s. g. Biscuit, die Chamotte- und Mauersteine („einfache" Thonwaare), oder ob sie mit einer solchen versehen sei, wie alle andern Thonwaaren („zusammengesetzte" Thonwaare); endlich 4) ob die Masse schwer zum Erweichen in der Hitze komme (echtes Porcellan) oder leicht (englisches Porcellan, französisches Fritteporcellan).

Knapp theilt die Thonwaaren folgendermaassen ein:

I. Scherben geflossen (erweicht), dicht, hart; Masse fein, homogen. **A.** Durchscheinend, a) *strengflüssig;* 1) Echtes Porcellan; Kaolinmasse mit Kalk oder Feldspath als Flussmittel (richtiger Erweichungsmittel), harte bleifreie Glasur; b) *leichtflüssig;* 2) Englisches Porcellan, Kaolinmasse mit Knochenasche als Flussmittel, weiche bleiische Glasur; 3) Französisches Fritteporcellan, Masse eine Art Glasfritte, weiche bleiische Glasur. **B.** Nicht oder kaum an den Kanten durchscheinend; 1) Feines Steinzeug; Masse homogen, fein, meist mit Fluss, weiss, farbig und gefärbt, leichtflüssiger, mit und ohne, dann meist mit weicher, bleiischer Glasur, zuweilen lackirt. 2) Gemeines Steinzeug; Masse nicht immer homogen, mit natürlichen Farben, meist ohne Glasur oder mit Anflug von Salzglasur, strengflüssig.

II. Scherben porös, auf dem Bruch erdig, völlig undurchsichtig. **A.** Masse fein, homogen, harter, strengflüssiger. 1) Feine

Fayence (Steingut), durchsichtige bleiische Glasur, Scherben weiss. 2) Ordinäre Fayence, Scherben gefärbt, Emailleglasur; 3) Thonpfeifen, ohne Glasur. B. Masse weniger fein, weich, nicht immer homogen, meist leicht, selten strengflüssig. 1) Gemeine Töpferwaare, Scherben gefärbt, meist bleiische, durchsichtige, zuweilen emailleähnliche Glasur. C. Masse ungleichartig, weich. 1) Feuerfeste Thonwaaren, schwer- bis unschmelzbar, ohne Glasur, oft mit Graphit versetzt. 2) Ziegel und gebrannte Steine, weich, meist sehr leichtflüssig, zuweilen glasirt.

Die Anzahl der verschiedenen Thonwaarenarten ist eine so grosse, dass z. B. Salvetat 74 Gattungen unterscheidet.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Thon.

Beschaffenheit. Der Thon ist ein Gemenge von Aluminiumsilikathydrat (richtiger Aluminhydroxydsilikat) mit grösseren oder geringeren Mengen von Alkali-, Calcium-, Eisen-, Magnesium- u. a. Silikaten (selbst Carbonaten) und Kieselsäure nebst den Muttergesteinresten (Aluminiumalkalisilikat) und zufälligen Beimengungen. Die Befähigung des Thons zur Verarbeitung auf Geschirr, Geräth u. s. w. ist bedingt durch seinen Gehalt an jenem Aluminiumsilikate. Dasselbe enthält 20—30 Proc. Thonerde, 50—70 Proc. Kieselsäureanhydrid, 9—16 Proc. Wasser.

Die hier in Frage kommenden Eigenschaften des Aluminiumsilikates sind: 1) seine Bildsamkeit (Plasticität) und von deren Grösse abhängig, aber davon zu unterscheiden 2) sein Bindevermögen, d. h. die Eigenschaft, andere pulverförmige Körper in sich aufzunehmen und beim Trocknen die ihnen ertheilte Form beizubehalten [es lässt sich dann noch mit Vorsicht bearbeiten (z. B. drehen) und 3) die Eigenschaft, bei hoher Temperatur (Brennen) unter Verlust seines Hydratwassers zu einer festen, harten Masse (Scherben) zu sintern, bei Gegenwart von Alkali-, Calcium-, Magnesium- oder Eisensilikat (Flussmitteln) aber theilweise schmelzbar zu werden, zu verglasen und im einen wie im andern Falle eine, die Oberfläche dicht machende, den Scherben dadurch schützende, den Gebrauch erleichternde und den Gegenstand verschönernde Glasur anzunehmen. Sowohl beim Trocknen wie beim Brennen nimmt das Volum des Thons ab, „schwindet", die Masse zieht sich zusammen und bekommt daher leicht bei ungleichmässiger Trocknung Risse (Trocken-Schwindung, Schwindung beim Brennen). Ein Thon schwindet um so stärker, je plastischer er ist. Das Aluminiumsilikathydrat erschwert die Schmelzbarkeit der Masse, Aluminiumsilikat ist in unseren gewöhnlichen Feuerungen unschmelzbar. Der

Gehalt an andern Silikaten oder sonstigen Stoffen beeinträchtigt die Bildsamkeit; am meisten thut dies Sand, weniger Kalk, am wenigsten Eisensilikat. Die Gegenwart anderer Silikate erleichtert zugleich die Schmelzbarkeit; am meisten thut dieses das Silikat des Kaliums, dann das des Magnesiums, dann das des Calciums, dann das des Eisens. Die grössere und geringere Bildsamkeit eines Thones wird durch die Bezeichnung „fett" (sehr bildsam), „mager" oder „kurz" (wenig bildsam), die grössere und geringere Schwer-Schmelzbarkeit durch „feuerfest" und „nicht feuerfest" ausgedrückt. — Durch längeres Liegen und Gefrierenlassen des mit Wasser teigartig angemachten Thons (Faulen S. 59) soll die Bildsamkeit und Gleichartigkeit desselben erhöht werden. — Ueber die Verwendbarkeit eines Thones zu den besseren oder geringeren Thonwaarensorten entscheidet die Menge der in ihm vorhandenen Verunreinigungen. Zur Herstellung von Porcellan und Fayence ist nur ganz reiner, daher auch weisser Thon nutzbar, für Dachziegel, Drains und Mauersteine genügt die geringste Sorte.

Eintheilung. Die Thonarten werden unterschieden in 1) Porcellanerde, Porcellanthon (Kaolin), eine weisse, oder bläulichgelbweisse, unschmelzbare, (in mässigem Grade) bildsame Masse, welche mehr oder weniger aus reinem Aluminiumsilikathydrat besteht. Sie wird zur Fabrikation von Porcellan verwendet. Hieran schliesst sich der Pfeifenthon, welcher zur Herstellung irdener Pfeifen dient. 2) Plastischer Thon, eine grauweisse, gelbliche oder röthliche, mit kleinen Mengen von Kalk, Sand und Eisenoxyd verunreinigte Masse, schwer schmelzbar (feuerfest). Sie wird zu Fayence, Steingut, Steinzeug, für feuerfeste Masse, zu Bildhauerarbeiten verwandt. 3) Töpferthon, ein gelber, rother oder graubrauner, mit viel Eisenoxyd und Kalk verunreinigter Thon (daher leicht schmelzbar), noch sehr bildsam. 4) Ziegelthon, Lehm, unreinste Gattung, viel Sand, Kalk, Eisenhydroxyd und organische Reste enthaltend; ist noch ziemlich bildsam, aber sehr unbeständig im Feuer. — Noch kalkreichere, nur in der Fabrikation von nicht verglasten Thonwaaren verwendbare Thone sind die „Mergelarten": Kalkmergel mit vorherrschendem Calcium-, Thonmergel mit vorherrschendem Aluminiumgehalt. Sie besitzen Bildsamkeit und keine Feuerbeständigkeit. Thone mit vorherrschendem Eisenoxydgehalt heissen Röthel und Bolus. — Man theilt die Thone auch wohl ein in: 1) feuerfeste (Porcellanerde und plastischer Thon), 2) schmelzbare (gemeiner Töpferthon und Walkererde), 3) kalkige, oder mit Säuren aufbrausende (Mergel, Lehm), 4) ockerige (Röthel, Bolus, Ocker).

Bildung des Thons. Der Thon ist das Product der Verwitterung von Aluminiumdoppelsilikaten, namentlich von Feldspathen (Aluminiumalkalisilikat). Dabei ging das leicht lösliche Alkalisilikat in Lösung, das durch chemisch wirkende Agentien schwer angreifbare Aluminiumsilikat blieb zurück. — Der Thon findet sich entweder auf der ursprünglichen Lagerstätte: primärer Thon, Kaolin und ist dann reiner als der bei geologischen Umwälzungen fortgeschlämmte und daher mit fremdem Gestein und andern Stoffen auf seinem Wege in Berührung gekommene secundäre Thon, welcher Schluchten und Thalmulden ausfüllt. Die Thone älterer Ablagerung, z. B. der

Stein- und Braunkohlenformation (ältere verarbeitet man nur selten) sind reiner als die jüngeren (Töpferthon) und jüngsten (Lehm) Bildungen des Schwemmlandes.

Hülfsrohstoff. 1) Flussmittel (richtiger: schmelzendes Bindemittel): Feldspath, Kalk, Gyps (Magnesia, Eisenoxyd, Schlacke), Knochenasche. 2) Quarz (Sand).

Fabrikation. Uebersicht. Der Thon wird 1) bei der Herstellung eines s. g. geflossenen Scherbens mit einem die Verkittung (Schmelzung) des Aluminiumsilikates erleichternden Stoffe (Feldspath, Kalk, Gyps, Knochenasche) vermischt. Die weniger reinen Thonsorten enthalten solchen bereits. Bei der Darstellung eines nur gesinterten Scherbens wird der Thon als solcher mit Wasser zu einer formbaren Masse angemacht. In beiden Fällen formt man dann 2) die Masse (mechanisch) aus, trocknet 3) die geformten Stücke und erhitzt (brennt) sie darauf 4) zur Erzeugung des Scherbens. Ob hierbei nur eine Sinterung oder eine s. g. Schmelzung eintritt, hängt von dem Gehalte der Masse an Flussmitteln und von der Höhe der Temperatur ab. Je höher diese und je grösser jener, um so leichter tritt Verglasung ein. Die Vergrösserung des Gehaltes an Flussmittel gestattet eine Erniedrigung der Temperatur, eine Erhöhung dieser umgekehrt eine Verringerung jenes. Eine um so höhere Temperatur zur Schmelzung erforderlich war, um so weniger Flussmittel demnach die Masse enthielt, um so besser, namentlich widerstandsfähiger gegen angreifende und eindringende Stoffe und gegen ungleiche Erwärmung wird der Scherben.

In den meisten Fällen, bei porösem Geschirr immer (einzige Ausnahme: Blumentöpfe), versieht man dasselbe mit einer Glasur. Dieselbe ist glas- oder emailleartig (durchsichtig oder undurchsichtig); im letzteren Falle weiss oder farbig. Je feiner die Waare ist, um so schwerer schmelzbar, im Schmelzpunkt dem der Masse sich mehr nähernd wählt man die Glasur und umgekehrt. Im ersten Falle (für ächtes Porcellan) wird ein Aluminiumkalium-, im zweiten meist ein Bleisilikat genommen.

Der Thon wird je nachdem man feinere oder weniger feine Waare erzeugen will, mit grösserer oder geringerer Sorgfalt durch feine Zerkleinerung und Schlämmung von den ihn begleitenden Verunreinigungen befreit. Durch Kneten und längeres Liegenlassen an feuchtem Orte (Faulen) — womöglich lässt man den Thon durchfrieren — wird die Plasticität und Gleichmässigkeit desselben erhöht. Dabei entwickelt sich Schwefelwasserstoff und die Masse

wird im Inneren schwarzblau. Dies rührt von einer Reduction des vorhandenen Calciumsulfates zu Calciumsulfid (durch die organischen Stoffe) und Zersetzung des letztern her. Das Calciumsulfid setzt sich mit vorhandenem Eisenoxyd zu Eisensulfid und Kalk um, ersteres oxydirt sich wieder an der Luft. Die Hauptwirkung des Faulens besteht jedenfalls in einer Beschleunigung der Verwitterung und damit äussersten Zerkleinerung des Thons.

Ausführung. Das Kneten geschieht meist mittelst Maschinen, das Formen entweder 1) (grösstentheils) auf der Töpferscheibe (welche schon 1900 v. Chr. von den Egyptern benutzt wurde), oder 2) (nur für feinere Waare) durch Eindrücken in Gypsformen, oder 3) durch Pressen der halbtrockenen Masse in Messing- oder Eisenformen, oder 4) durch Giessen der Masse in rahmförmiger Consistenz in Gypsformen, welche das Wasser einsaugen. — Das Brennen führt man bei feinerer Waare, welche Glasur erhält, meist nicht in einem Abschnitte aus. Entweder brennt man zunächst einen porösen, zur Annahme der Glasur empfänglichen Scherben, den man in einem zweiten, stärkeren Brande „gaar" oder „glatt", d. h. zu einem geflossenen Scherben brennt und hierbei gleichzeitig (nebenbei) mit der Glasur versieht (Porcellan). Oder das Geschirr wird für sich gleich gaar gemacht und in einem zweiten (schwächeren) Brande mit der Glasur bedeckt (Fayence). — Das Auftragen der Glasur geschieht entweder 1) durch Eintauchen des Scherbens in die mit Wasser zu einem dünnen Brei angeriebene Glasurmasse (für feinste Waare), oder 2) durch Begiessen der Gegenstände mit der Glasirungsflüssigkeit (namentlich für nicht poröses Geschirr angewandt), oder 3) durch Bestäubung der Waare mit der pulverförmigen Glasurmasse (billigstes und nur für gröbere Waaren angewandtes Verfahren), oder 4) durch Verflüchtigung eines Stoffes (Kochsalz) während des Brandes im Ofen, der sich mit Bestandtheilen der Grundmasse zu Glasurmasse umsetzt (der Vorgang ist noch nicht näher untersucht). — Man verwendet zum Brennen allgemein Flammöfen, neuerdings in der Fabrikation von Porcellan und feuerfesten Steinen auch Gasfeuerung. Für feinere Waare (Porcellan und Fayence) werden stehende, für gewöhnliche liegende Flammöfen benutzt, für Bausteine u. s. w. am ökonomischsten continuirliche Oefen (Ring-, neuerdings auch versuchsweise Canalofen).

Aufsicht. Rohstoff. *Thon.* Die Bindekraft eines Thones ist leicht beim Anmachen desselben mit Wasser zu beurtheilen und durch Zusatz von reinem Sand (aus der zur Erzielung eines gleichen Productes erforderlichen Menge) zu bestimmen. — Die Feuerbeständigkeit hängt von der Menge der in einem Thone vorhandenen Flussmittel ab. Diese lässt sich nicht einfach analytisch ermitteln, da die Art und Form, wie jene Verbindungen im Thone enthalten sind, das Verhalten im Feuer wesentlich beeinflusst. Mechanisch beigemengter Kieselsäureanhydrid wirkt z. B. anders wie chemisch gebundene. Bischof hat in Folge dessen vorgeschlagen, auf Grund der Thatsache,

dass ein Thon um so strengflüssiger ist, eine je geringere Menge Quarz er bei Gussstahlschmelzhitze in Fluss zu bringen vermag, die Thone durch Zusatz von Kieselsäureanhydrid gleichsam zu titriren.*) Er untersuchte, wie viel Quarzzusatz ein Thon bedürfe, um sich bei der Schmelztemperatur des Gussstahls wie ein Normalgemenge von 1 Thl. Garnkirkthon und 1 Thl. Quarz zu verhalten. Da die Beobachtung nur innerhalb einer bestimmten Temperatur stattfinden kann (nicht bei Weissgluth), weil die Kieselsäureanhydrid bei einer über der Silikatbildung liegenden Temperatur selbst als Flussmittel wirkt, so ist die Probe bei schwerschmelzbaren Thonen schwierig auszuführen. Richters hat daher vorgeschlagen, an Stelle der Kieselsäure reine, den Schmelzpunkt unter allen Umständen erhöhende, Thonerde anzuwenden. Da aber ein sehr kleiner Zusatz von Thonerde schon eine sehr bedeutende Wirkung hervorbringt und die Messscala dadurch sehr klein wird, so hat Bischof eine Mischung von reiner Kieselsäure mit reiner Thonerde als Normalzusatz bei den Proben empfohlen. Das Verfahren bei der Ausführung beschreibt Sarnow wie folgt: Als Versuchstemperatur nimmt man diejenige, welche genügt, einen Eisendraht abzuschmelzen, und beobachtet den Grad der Einwirkung daran, ob ein auf dem Bruch der Probe geführter Strich mit Tinte noch auseinander lauft oder ob dies durch den bereits porcellanartig gewordenen Bruch verhindert wird. Als Normalthon nimmt man den Garnkirkthon mit einem Theil Normalzusatz an, setzt diesen = 100 und drückt den Grad der Schmelzbarkeit bei den übrigen Thonen dadurch aus, dass man das Zehnfache des Normalzusatzes, welchen jeder Thon bedarf, um ein gleiches Verhalten mit dem Normalthon bei hoher Temperatur zu zeigen, von 100 abzieht. Bischof theilt die sammtlichen vorkommenden Thone in Betreff ihrer Schmelzbarkeit in sieben Classen ein, und stellt für jede Classe einen Repräsentanten auf. Den Kaolinen primarer Lagerstätte räumt er bei dieser Aufstellung die Classe II ein und findet den Grad der Schmelzbarkeit = 70. In einer spateren Abhandlung giebt Bischof eine Rangstufe der bekanntesten Kaoline in pyrometrischer Hinsicht. — Ueber ein von Bischof angegebenes Verfahren, den Werth der feuerfesten Thone theoretisch zu bestimmen, berichtet Sarnow: Bischof stellt den Satz auf, dass für die grössere oder geringere Schmelzbarkeit der Thone nur das Verhaltniss von Thonerde zu Flussmittel und von Thonerde zu Kieselsaureanhydrit maassgebend sei, und zwar sei ein Thon um so schwerer schmelzbar, je mehr Thonerde er auf ein Gewichtstheil Flussmittel enthalte und je geringer die Menge Kieselsaure sei, welche auf ein Theil Thon-

*) Sarnow in Hofman's Ber. über die Entwickelung der chemischen Industrie u. s. w.

erde vorhanden. Man könne für den pyrometrischen Werth einen einfachen Ausdruck berechnen, wenn man mit der Zahl, welche angebe, wie viel Kieselsäure auf ein Gewichtstheil Thonerde enthalten, dividire in die Zahl, welche ausdrucke, wie viel Gewichtstheile Thonerde auf ein Gewichtstheil Flussmittel vorhanden seien. Die Quotienten werden bei abnehmender Feuerfestigkeit kleiner und man erzielt in der That eine grosse Uebereinstimmung der Ergebnisse der Analyse mit dem pyrometrischen Verhalten. Ausnahmen von diesen Beobachtungen finden ihre Erklarung in physikalischen Ursachen. Eine festere Beschaffenheit, gröbere Quarzkörner u. s. w. erhöhen den Schmelzpunkt. Das Verhaltniss zwischen Kieselsaureanhydrit und Flussmittel berücksichtigt Bischof nicht; er beweist, von wie geringer Bedeutung dasselbe für die Schmelzbarkeit der Thone sei, indem er anführt, dass ein geringer Zusatz von Flussmittel zu reiner Kieselsaure das Verhalten derselben in hoherer Temperatur nur wenig verändere, eine kleine Menge Thonerde zu diesem Gemische gebracht aber geradezu als Flussmittel wirke. Der Ausspruch Richters, dass nur die Doppelsilikate und zwar besonders die kieselsäurereichen die Schmelzbarkeit der Thone bedingen, scheint sich hiernach zu bestatigen. Richters hat sich auch mit der verschiedenen Wirkung der als Flussmittel dienenden Metalloxyde auf Thonerdesilikat beschäftigt und den Satz aufgestellt, dass äquivalente Mengen von Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und Kali in gleicher Weise als Flussmittel auf feuerfeste Thone wirken. Bischof bestätigt diese Regel.

A. Thonwaaren mit geflossenem (erweichtem) Scherben.

a) Durchscheinende Waaren.

α) Von strengflüssiger Masse.

Echte Porcellan.

Allgemeines. Geschichtliches. China ist die Wiege des Porcellans. Neuere Forschungen lassen es als nahezu sicher erscheinen, dass die Erfindung desselben in die Zeit von 185 vor bis 89 nach Christus fällt. Im Jahre 851 brachte der arabische Kaufmann Soliman die erste Nachricht von der Fabrikation des Porcellans nach Europa. Der venetianische Reisende Marco Polo, der im 13. Jahrhundert China bereiste, erwähnte des Porcellans und beschreibt seine Herstellung. In die Zeit vom 14. bis 17. Jahrhundert fällt die höchste Blüthe der Porcellanfabrikation in China, der 100 m hohe, jetzt zerstörte Porcellanthurm von Nanking ist 1431 erbaut. Schon im 16. Jahrhundert kam Porcellan durch den Handel nach Europa, man versuchte vielfach es nachzuerfinden. 1706

stellte Bötticher zu Wittenberg aus dem Thone von Okritta bei Meissen das rothe Porcellan her. Es war ohne Glasur und wurde geschliffen oder vergoldet. Er hatte Gold zu machen versucht und dabei das Porcellan erfunden. 1709 erfand er das weisse Porcellan, schon 1710 wurde davon auf der Leipziger Messe für 2000 Thlr. verkauft. In demselben Jahre wurde in der Albrechtsburg zu Meissen die erste Porcellanfabrik unter Bötticher als Director eingerichtet. 1750 gründete Wegely die erste Porcellanfabrik in Berlin auf der Friedrichstrasse, sie bestand nur 7 Jahre; 1761 gründete Gotzkowski eine neue Fabrik in der Leipziger Strasse, die 1763 Friedrich der Grosse übernahm. Sie besteht noch heute als Königliche Porcellanmanufaktur.

Erzeugniss. Porcellanwaaren.

Beschaffenheit. Sie sind von schön weisser, durchscheinender Masse, von allen Thonwaaren dem Glase in dessen nützlichen Eigenschaften am ähnlichsten, nur nicht durchsichtig, aber widerstandsfähiger, strengflüssiger, weniger zerbrechlich und namentlich widerstandsfähiger gegen Temperaturwechsel und ungleichmässige Erwärmung als Glas; die edelsten und theuersten aller Thonwaaren. [Ein ganz fehlerfreies Porcellanservice ist (nach Otto) eben so kostbar wie ein silbernes.] — Der Charakter der Masse des Porcellans ist am besten an den Lichtbildern (Lithophanien) zu erkennen. Der Scherben besteht aus einer porösen, thonig-quarzigen Grundmasse (Bein), welche von dem geschmolzenen, aus Alkali- oder Calciumsilikat bestehenden Flussmittel (Fleisch) durchtränkt ist. Nach Behrens ist auch der Kaolin beim Schmelzen flüssig geworden und nur der Quarz bildet das sogenannte Skelett; selbst dieser ist an den Kanten angegriffen. Dadurch wird die grosse Härte, die Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel u. s. w. und zersetzende Einflüsse bedingt.

Man hat zu unterscheiden zwischen unglasirtem (einfachem) Porcellan, „Biscuit", welches nur zu plastischen Gegenständen, welche dem Marmor ähneln sollen, sowie zu galvanischen Zellen und chemischen Zwecken verwandt wird, und zwischen glasirtem (zusammengesetztem). — Die Porcellanglasur ist charakteristisch durch ihre, der Porcellanmasse qualitativ gleiche Zusammensetzung, sie enthält nur etwas Flussmittel und Kieselsäure mehr, etwas Thonerde weniger. Ihr Schmelzpunkt liegt daher nur wenig niedriger als der jener, sie verhält sich deshalb bei Temperaturwechsel

der Masse des Scherbens ziemlich gleich, wodurch der Bildung von Rissen (wie sie z. B. an Fayencewaaren leicht entstehen) vorgebeugt wird.

Eintheilung. Man pflegt die verschiedenen Porcellanwaaren folgendermassen einzutheilen:

Figuren und Kunstsachen	Büsten, Statuetten, Lichtbilder, Puppenköpfe u. s. w.
Geschirre	Hohlwaaren (Töpfe, Tassen u. s. w.) Platterie (Teller, Platten).

Rohstoff. 1) Als *Grundmasse* dienen Porcellanerde, Kaolin, reiner Thon von primärer Lagerstätte (s. allgem. Theil d. Abschn.). Derselbe findet sich in gewinnungswerther Menge: im Kgr. Preussen: bei Morl und Trotha bei Halle (aus Porphyr entstanden, in der Berliner k. Porcellanmanufaktur verarbeitet); im Kgr. Bayern: bei Aschaffenburg, Stollberg, Diendorf, Oberedsdorf in Oberfranken und der Oberpfalz, in Niederbayern bei Wegscheid (Passauer Porcellanerde, in der Nymphenburger Fabrik verarbeitet); im Kgr. Sachsen: bei Seidnitz bei Meissen (aus Porphyr entstanden, in der Meissener Fabrik verarbeitet); in Oestreich-Ungarn: bei Brenditz in Mähren, bei Zedlitz bei Karlsbad in Böhmen, bei Prinzdorf in Ungarn; in Frankreich: bei St. Yrieux bei Limoges; in England: bei St. Austle, in Cornwall, zu Tregoning; in Hill bei Helstone findet sich der gelblich weisse „cornishstone", d. i. halb verwitterter Pegmatit (aus Orthoklas und Quarz gemengte Felsart). Er enthält Kaliumsilikat (S. 74); auch China besitzt bekanntlich bedeutende Kaolinlager. — Zusammensetzung einiger Kaoline:

Fundort	Gesteinrückstand	Kieselerde frei (Quarz?)	Kieselerde an Thonerde gebunden	Thonerde	Wasser
St. Yrieux	9,7	10,9	31,0	34,6	12,2
Cornwallis	19,6	1,2	45,3	24,0	8,7
Devonshire	4,3	10,1	34,0	36,8	12,7
Passau	4,5	9,7	36,7	37,0	12,8
Aue	18,0	1,7	34,2	34,1	11,0
Morl bei Halle	43,8	4,4	21,6	22,5	7,5

2) Als *Flussmittel* dienen Feldspath, Kreide, Gyps oder Knochenasche. Der Feldspath wird aus Amerika, Spanien, Norwegen, Schweden eingeführt, ausserdem wird solcher von Karlsbad, Wunsiedel, Schlesien, Bodenmais im bayerischen Walde verarbeitet. Der böhmische, in der k. k. Porcellanmanufaktur in Wien benutzte enthält: 65,87 Kieselerde, 25,66 Thonerde, 0,27 Eisenoxyd, 0,36 Kalk, 0,10 Bittererde, 4,71 Kali, 3,09 Natron, 0,58 Wasser (Sommaruga).

3) Als *Mittel gegen das Verziehen* dienen: Quarz, Feuerstein, weisser Sand.

Fabrikation. Uebersicht. Die Rohstoffe: Kaolin, Flussmittel und Kieselerde [Gyps und Feuerstein (China), Gyps und weisser Sand (Wien und Sèvres), Feldspath und Quarz (Berlin)] werden jeder für sich bis zum unfühlbaren Korn zerkleinert, darauf mit Hülfe von Wasser innigst gemischt. Gewöhnliches Verhältniss: auf 1 Feldspath 3—4 Kaolin. Je mehr Feldspath die Masse enthält, um so glasiger, durchsichtiger, aber auch brüchiger und unbrauchbarer wird das Porcellan (französisches Porcellan); je mehr Kaolin, um so weniger durchsichtig, aber um so fester, härter und gegen Temperaturwechsel unempfindlicher fällt es aus (Berliner und Meissener Porcellan). — Quarz beugt dem Verziehen vor, beeinträchtigt aber die Formbarkeit. Das beste Porcellan ist das mit möglichst wenig Flussmittel, daher bei höchster Temperatur hergestellte. Solches ist scheinbar theurer als schlechtere Gattungen Porcellan und als Fayence, in Wirklichkeit aber billiger, weil es nicht springt, nicht porös ist und keine Risse bekommt. Die aus dem Wasser abgesetzte Masse ist durch die Berührung mit demselben in ihrer Zusammensetzung verändert. Es hat eine Abnahme an Kieselerde (18—20 Proc.), eine Zunahme an Thonerde (7—20 Proc.), eine Abnahme an Alkalien und Eisenoxyd, eine Zunahme an Wasser stattgefunden. Die Masse enthält noch etwa doppelt so viel Wasser (44—56 Proc.) als sie zum Ausformen (25 Proc.) haben muss. Man befreit sie vom überflüssigen Wasser durch Pressen und macht sie durch wiederholtes Kneten, Schlagen, Treten und monate-, ja selbst jahrelanges Faulen (s. S. 59) dicht, gleichartig und luftfrei, formt sie darauf aus und trocknet die geformten Gegenstände langsam und sehr vorsichtig an der Luft (sie sind sehr zerbrechlich). Sie schwinden dabei, bei richtigem Quarzzusatz findet das Schwinden aber gleichmässig statt (wie beim Mörtel). — Die Gegenstände werden nun zunächst, um der Masse Festigkeit und Empfänglichkeit für die Glasur zu verleihen, durch Erhitzung auf etwa 1300° C. (Rohbrennen oder Verglühen) in einen schwach gesinterten und daher sehr porösen (dem der galvanischen Thonzellen gleichenden) Scherben verwandelt und darauf mit der Glasur versehen. Die letztere gleicht in ihrer Zusammensetzung fast der des Porcellans, enthält nur mehr Flussmittel, schmilzt daher bei etwas niedrigerer Temperatur und ist farblos und durchsichtig; sie löst sich als ein viel Aluminium enthaltendes „Glas". — Den mit Glasur versehenen Scherben unterwirft man nun einer Temperatur, bei der Glasur und Masse, die letztere nur theil-

weise (Feldspath wirklich) schmelzen. Dieselbe soll höher als der Schmelzpunkt des Schmiedeeisens, ja selbst des Nickels sein, sie liegt annähernd bei der des Cobalts (Glatt- oder Garbrennen). — Wird der Scherben ohne Glasur gargebrannt (selten), so gewinnt er ein dem Marmor ähnliches Aussehen (Biscuit zu Büsten). Die gleichzeitige Vornahme des Garbrennens und Aufbrennens der Glasur ist charakteristisch für das Porcellan, sie findet nur bei diesem statt und bedingt die so günstige innige Verschmelzung beider.

Das *Bemalen* des Porcellans geschieht entweder nach dem ersten Brennen „unter der Glasur" (Scharffeuerfarben) oder nach der Vollendung der Waare „auf der Glasur" (Muffelfarben). Das erstere Verfahren liefert weit haltbarere Malereien, ist aber nur einer beschränkten Anwendung fähig, weil nur wenige Farben bei der hohen Temperatur des Scharffeuers unverändert bleiben, nämlich Cobaltoxyd (blau, meistens zu den Fabrikzeichen benutzt), Uranoxydul (schwarz), Chromoxyd (grün), Eisenoxyd (roth), [Titanoxyd (gelb), Nickeloxyd (oliven), Gold (rosa), Platin, Iridium (grau und schwarz)]. Beim Malen „auf der Glasur" werden leicht schmelzbare gefärbte Glasflüsse (Bleigläser oder Borate) auf der Glasur angeschmolzen und so gleichsam nur festgeklebt. Sie lassen sich durch Salpetersäure wegätzen. Farben dazu:*) Eisenoxyd für Roth, Braun und Gelb, Chromoxyd für Grün, Kobaltoxyd und Kalium-Kobalt-Nitrit für Blau und Schwarz, Uranoxyd für Orange und Schwarz, Manganoxyd für Violett, Braun und Schwarz, Iridiumoxyd für Schwarz, Titanoxyd für Gelb, Antimonoxyd für Gelb, Kupferoxyd für Grün, Kupferoxydul für Roth, Ferrochromat für Braun, Bleichromat für Gelb, Bariumchromat für Gelb, Silberchlorid für Roth, Platinchlorid und Platinsalmiak für Platinfarbe, Goldpurpur für Purpur und Rosenroth. Man vermischt oder verschmilzt diese Verbindungen mit einem Flussmittel (meist Blei- [Wismuth-] Silikat, oder einem Gemisch von Bleiglätte, Mennige, Borax oder von Borsäure, Quarz, basischem Wismuthnitrat) zusammen, trägt sie mittelst Lavendel- oder Terpentinol (Vehikel) auf das Porcellan auf und schmilzt sie bei verhältnissmässig niedriger Temperatur allmählich fest. Ein Zusatz von Zinkoxyd bestimmt und entwickelt Ton und Schattirung derselben im feurigen Flusse. Zinnoxyd wird als weisse oder Emaillegrundlage verwandt.

Das *Vergolden* findet immer auf der Glasur statt: Entweder wird fein vertheiltes (niedergeschlagenes) Gold mit einem Flussmittel eingebrannt [das letztere muss nach dem Brennen weich

*) Nach R. v. Wagner.

genug bleiben, um das Gold, welches matt aus dem Ofen kommt, poliren zu können (man verwendet basisches Wismuthnitrat)]; oder eine Goldlösung wird auf den Gegenstand aufgetragen (Glanzvergoldung); der Glanz tritt dann sofort nach dem Einbrennen hervor. Dieses Verfahren liefert, da das Gold nur durch Adhäsion an der Glasur haftet, eine weniger haltbare Vergoldung als bei der Verwendung von niedergeschlagenem Golde, welches der Schmelze eine grössere Haftfläche bietet. Auf Porcellan ist übrigens jede Vergoldung weniger dauerhaft als Malerei.

Ausführung. *Vorbereitende Arbeiten.* Zur Zerkleinerung werden die in Stückform befindlichen Rohstoffe durch Pochen und Behandlung auf der Kollermühle zunächst in ein grobes Pulver übergeführt. Neuerdings verwandelt man jeden Rohstoff für sich durch Mahlen auf Nassmühlen zwischen zwei horizontalen Steinen in Staub. Die Masse besitzt dann Rahmconsistenz. Die Absonderung der gröberen Körnchen sowie das darauf folgende Mischen der Bestandtheile geschieht durch Schlämmen in langen Canalen. Häufig, (z. B. in der k. Porcellan-Manufaktur in Berlin), saugt man die milchartige Masse in einem Rohre empor. Das Absitzenlassen geschieht in grossen Behältern, das Pressen meist durch Filterpressen. Ueber das Faulen s. S. 59. Zum innigsten Mischen, um die Masse luftfrei und dicht zu machen, zerschneidet man sie in Scheiben, knetet diese wiederum zusammen, und wiederholt dieses Verfahren so oft es erforderlich erscheint.

Formen. Dasselbe geschieht in der Regel durch Drehen auf der Scheibe (S. 59) mit Hülfe von Streichplatten (Schablonen) aus Messing (um Eisen, welches nachher die Entstehung von gelben und braunen Flecken veranlassen würde, zu vermeiden). Die Gegenstände werden, sobald sie windtrocken, mit einem scharfen Messer oder auch auf der Drehbank „fertig gemacht". Gegenstände, die sich nicht drehen lassen, z. B. ovales und façonirtes Geschirr, Schüsseln, Sauceekannen, Bilder formt man durch Eindrücken der Masse in Gypsformen. Der Ueberschuss von Masse kann dabei durch kleine, in den Formen befindliche Löcher entweichen. Man schwenkt die Masse auch wohl in rahmförmiger Beschaffenheit in Gypsformen (10 Th. Gyps auf 10—12 Th. Wasser), welche das Wasser einsaugen und so eine feste Schicht erzeugen, aus, nur der Ueberschuss an Masse wird dann wieder aus den Formen herausgegossen. Auf diese Weise formt man z. B. die chinesischen Theetassen, ferner kleine Schmelztiegel, Schüsseln, grosse Platten, Tischfüsse, Röhren zu chemischen Versuchen und anderes. Seltener wird die halbtrockene Masse in Formen aus Eisen oder Messing gepresst, so z. B. Hemdknöpfe, Isolatoren der Telegraphenstangen, Tuschschalen, Mosaiksteine. Eine Erleichterung beim Formen von Gegenständen, welche mit Ansätzen, z. B. Henkeln versehen werden sollen, gewährt der Umstand, dass sich mittelst dünner Porcellanmasse (Schlicker) einzelne Theile mit einander verbinden, gleichsam aneinander kitten lassen. — Das *Trocknen* der geformten Gegenstände muss sehr vorsichtig und langsam (daher an der Luft) geschehen, weil dieselben sehr zerbrechlich sind. Die Grösse des Schwindens hierbei, sowie beim nach-

herigen Brennen beträgt in Summa 9—12 Proc. der linearen Ausdehnung.

Brennen. Beim Brennen handelt es sich nicht allein um die Erzeugung einer sehr hohen Temperatur, sondern, zur Erzielung eines gleichmässigen Produktes, auch einer möglichst gleichmässigen. In verschiedenen Theilen desselben Ofens wird gleichzeitig (natürlich verschiedene Waare) roh und gar gebrannt. — Beim Glasiren taucht man in der Regel den Scherben in die zu einem dünnen, milchartigen Brei angerührte Glasurmasse ein. Dieselbe besteht z. B. in Meissen aus: 37 Th. Quarz, 37 Th. Kaolin von Seidnitz, 17,5 Th. Kalk von Pirna, 8,5 Th. Porcellanscherben; in Berlin aus: 31 Th. Kaolin von Morl (bei Halle), 43 Th. Quarzsand, 14 Th. Gyps, 12 Th. Porcellanscherben. In China staubt man die Glasurmasse als trocknes Pulver auf die noch halbfeuchten Stücke. Dort wird das Porcellan dann nur einmal gebrannt.

Die Oefen älterer Construktion sind s. g. stehende Flammöfen. Sie bilden einen hohen, in der Regel aus vier, senkrecht übereinander befindlichen, Kammern (Etagen) bestehenden, aus feuerfesten Steinen aufgeführten Schacht. Am Grunde, rings um den Ofen, liegen die 4 oder 5 Feuerungen, aus denen die Flamme und die Feuergase in den Schacht hinaufschlagen. Die Flamme muss zur Erzielung einer gleichbleibenden Temperatur möglichst gleichmässig und so beschaffen sein, dass der im Anfange des Processes auf der Oberfläche der (dann noch kalten) Waare aus den Feuergasen sich absetzende Kohlenstoff oxydirt und so entfernt werde. Sie darf aber nicht so stark oxydirend wirken, dass sich die in der Masse enthaltenen Metalle (z. B. das Eisen) höher oxydiren. Man erzeugt eine fette, glänzende, aber nicht russende Flamme und wählt dazu eine backende, langflammige Steinkohle. [1 kg Porcellan bedarf zum Brennen das 10—20fache Gewicht an Steinkohle. Das Brennen eines grossen Porcellantellers kostet 1 *M.*] — Fig. 16 (S. 69) zeigt, links die äussere Ansicht, rechts den verticalen Durchschnitt eines Ofens*) der Fabrik zu Sèvres (drei Etagen). Die beiden Etagen *L* und *L'* werden zum Glattbrennen, die obere, dritte Etage *L''*, welche die „Krönung" heisst, wird zum Rohbrennen benutzt. Die beiden Etagen *L* und *L'* haben vier Feuerungen, welche sich ausserhalb des Ofens gleichmässig um denselben vertheilt finden. Jede dieser Feuerungen besteht aus einem vierseitigen Feuerkasten *f*, in welchem unten ein Rost liegt, und aus welchem die Flamme durch die Oeffnungen *q* in den Ofen tritt. *G* ist der Aschenraum, *T* die Oeffnung des Aschenraumes; sie wird während des Brennens verschlossen gehalten; *o* bedeutet eine Oeffnung, durch welche Heizmaterial (hier Holz) auf den Rost gebracht werden kann. Die Feuerkästen sind oben offen, können aber durch einen eisernen Schieber verschlossen werden. Das Innere des Ofens besteht aus feuerfesten Steinen (Chamottesteinen); aussen ist derselbe mit starken eisernen Reifen und Schienen umgeben. Die ganze Stärke des Mauerwerks beträgt 1,40 bis 1,75 m. In jede Etage führt eine Oeffnung *P* zum Einsetzen und Ausnehmen des Por-

*) Nach Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie.

cellans; sie wird, nachdem der Ofen besetzt ist, mit mehreren Lagen feuerfester Steine zugestellt und verschmiert. — Um die Waare vor den Verunreinigungen des Feuers, namentlich vor der Asche möglichst zu schützen, bringt man sie nicht direkt, sondern eingesetzt in schützende Behälter (Kapseln, Kokern) in den Ofen. Die Kapseln bestehen aus feuerfester Masse und werden im Porcellanofen

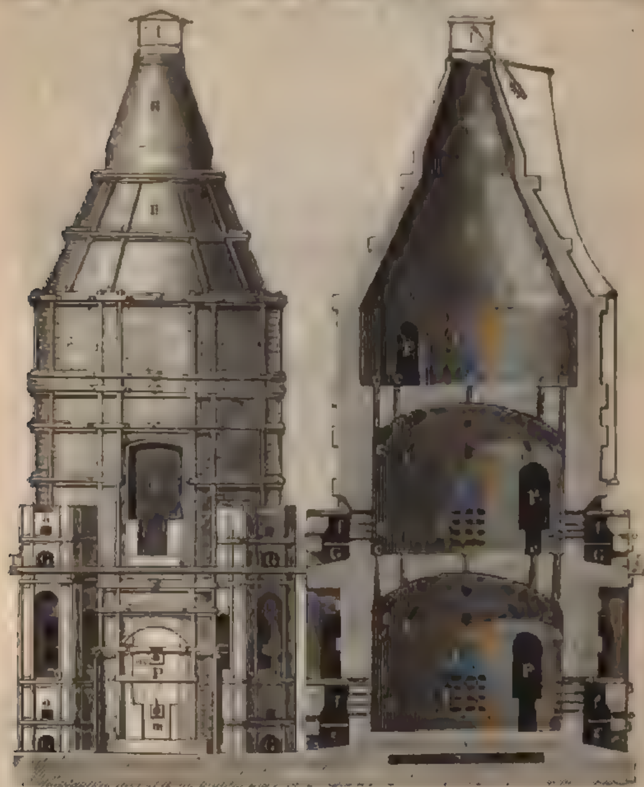


Fig. 16.

selbst gebrannt. — Betrieb. Beim Brennen des Porcellans ordnet man die Kapseln im Ofen mit möglichster Ausnützung des Raumes säulenförmig derart an, dass eine Kapsel als Deckel der andern dient (Fig. 17). Vor dem Hineinsetzen wird die Glasur von den zu brennenden Gegenständen, an den Stellen, an denen sie auf der Unterlage ruhen, abgerieben, damit sie nicht in den Kapseln festschmelzen. Die Kapseln bestreicht man zu gleichem Zweck mit

Quarzsand oder „Anstrich", einem Gemenge von Kaolin mit Quarzmehl. Man feuert zunächst 12—15 Stunden lang schwach (Flattir- oder Lavirfeuer), darauf erfolgt 18 Stunden lang das Scharf-, Gut- oder Glattfeuer, zuletzt wieder Herabminderung der Temperatur und allmählige Abkühlung. Die Brenndauer beträgt im ganzen 24—40 Stunden. Um den Gang im Ofen übersehen zu können, lassen sich einzelne Steine aus demselben herausziehen. Man kann durch die so entstandenen Oeffnungen Proben, welche für diesen Zweck eingelegt werden, herausnehmen (Probezichen). Ausbeute: das Porcellan verliert beim Brennen 9—11 Proc. an Gewicht, es schwindet um 10—15 Proc. Der Verlust an Bruch beträgt durchschnittlich ungefähr 6 Proc., an erstem Ausschuss 17 Proc., an zweitem 9 Proc.



Fig. 17.

Die neueren Porcellanöfen (Fig. 18, 19, 20*) von Mendheim, Möller u. A. construirt und von letzterem in der kgl. Porcellanmanufaktur in Berlin eingeführt und dort bewährt, werden mit Generatorgasen geheizt. Die Oefen besitzen nicht die runde, sondern die s. g. Kofferform, das Glatt- und Garbrennen findet nicht in demselben Ofen statt, aber wie beim Hoffmann'schen Ringofen, dem Principe desselben folgend, wird die abziehende Feuerung zur Vorwärmung neuer, noch zu brennender Waare und die Wärme der fertig gebrannten zur Vorwärmung der für die Verbrennung erforderlichen atmosphärischen Luft verwandt. Wenn auch bei der Gasfeuerung dadurch

*) Abbildung (Fig. 18, 19, 20) und Beschreibung dieses Ofens verdankt Verf. durch gütige Vermittelung des Hrn. Ingenieur Stegmann (Braunschweig) und Hrn. Ingenieur Mendheim (Berlin).

Wärme verloren geht, dass solche zur Reduction von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd im Generator erforderlich ist, so gewährt sie doch den Vorzug einer leichteren und daher genaueren Regulirbarkeit. Bei Verwendung von directer Feuerung zur Erzielung der hohen Temperatur (Weissgluth) ist das Entweichen von brennbaren, also werthvollen Gasen aus dem Schornstein nicht zu vermeiden, wohl aber bei der Gasfeuerung. Schwierigkeiten liegen nur darin (und sind noch nicht ganz überwunden), die Regulirung so genau zu treffen, dass niemals entweder Gas oder Luft im Ueberschuss vorhanden sind. Im ersteren Falle würden, abgesehen von dem Verlust an Brennstoff, die Farben der Glasur und die unter der Glasur befindlichen Farben beeinträchtigt (Kobaltoxyd z. B. reducirt) werden. Ein Ueberschuss von Luft macht dagegen das weisse Porcellan gelb und pockig. — Luft und Gas dürfen auch vor ihrem Eintritte in den Ofen noch nicht zu innig gemischt sein,

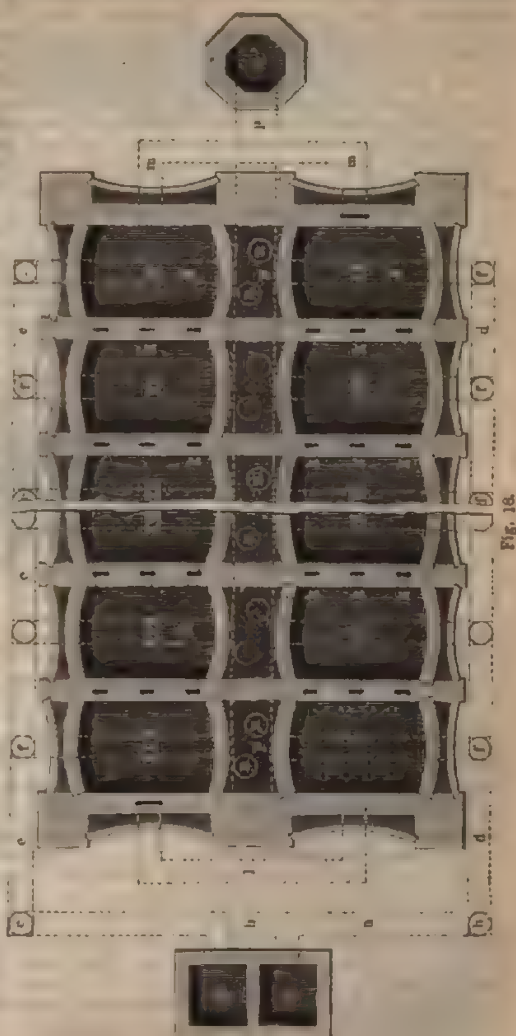


Fig. 18.

weil sonst bei der Entzündung nur im vorderen Theile die höchste Temperatur erzeugt würde, die dort befindlichen Gegenstände daher zu viel, die im hintern Theile aufgestellten zu wenig Hitze erhielten. Fig. 18 zeigt den Grundriss, Fig. 19 den Querschnitt, Fig. 20 den Langsschnitt des in der Berliner Porcellanmanufaktur benutzten Ofens. In den Gasgeneratoren *a a*, deren Construktion je nach dem zur Verwendung kommenden Brennmaterial verschieden ist, wird das zum Betriebe des Ofens erforderliche Generatorgas (Bd. I, 30) erzeugt. Aus den Generatoren tritt das Gas in den gemauerten Kanal *b* und wird aus diesem je nach Bedarf mittelst der Ventile c^1 bezw. c^2 entweder in den Kanal d^1 oder in den Kanal d^2 geleitet, aus diesen Hauptkanälen aber durch Oeffnen des betreffenden Ventils *c* in diejenige Ofenkammer, welche befeuert werden soll. Angenommen, es sei dies Kammer *VIII*, Fig. 18. In der Sohle derselben befinden sich eine Anzahl Oeffnungen (Fig. 18 in Kammer *I* dargestellt), durch welche Gas und Luft gemeinschaftlich in den Brennraum eintreten. Der Luftstrom hat die bereits fertig gebrannten, kühlenden Kammern *XVII*, *XVIII*, *I*, *II* u. s. f. bis *VII*, sowie deren, mittelst kleiner Oeffnungen *ff*



Fig. 19.

durchbrochene Zwischenwände, zwischen Kammer *XVIII* und Kammer *I* aber den Kanal g^1 passirt und hierbei eine sehr hohe Temperatur angenommen, welche sofortige Entzündung des Gases und sehr bedeutende Vermehrung der Wärmeentwickelung beim Verbrennungsprocess bewirkt. Aus Kammer *VIII* gelangt die abgehende Flamme durch die Oeffnungen *ff* der Scheidewand nach Kammer *IX*, von da durch den Kanal g^2 nach Kammer *X* der andern Kammerreihe und so nach und nach bis Kammer *XIV*, welche durch kleine Blechschieber von Kammer *XV* getrennt und durch Oeffnen des eisernen Rauchventils *h* mit dem Rauchkanal *i* und dem Schornstein *R* verbunden ist. Ist Kammer *VIII* gar gebrannt, so wird das zu derselben gehörende Gasventil geschlossen und das der Kammer *IX* geöffnet u. s. w. Ebenso schreitet auch das Ausnehmen und Besetzen der Ofenkammern, sowie das Einfügen derselben in den Betrieb folgeweise und ganz ähnlich wie beim Ringofenbetriebe vorwärts. Falls das verwendete Brennmaterial oder auch das Material der zu brennenden Waaren viel Wasserdampf entwickelt, so ist die Anlage des Kanals *e* (Fig. 19) nothwendig, welcher mittelst verschliessbarer Zweigkanäle jede Kammer des Systems mit einer beliebigen anderen in Verbindung

setzen kann. Durch diese Kanäle wird dann heisse Luft aus abkühlenden Kammern in frisch besetzte eingeleitet, deren Rauchventil etwas geöffnet und ihre Temperatur so auf 70 bis 100° C. gebracht, ehe die mit Wasserdampf beladenen Rauchgase an die kalte Waare treten und dort ihren Wassergehalt in Tropfen niederschlagen können.

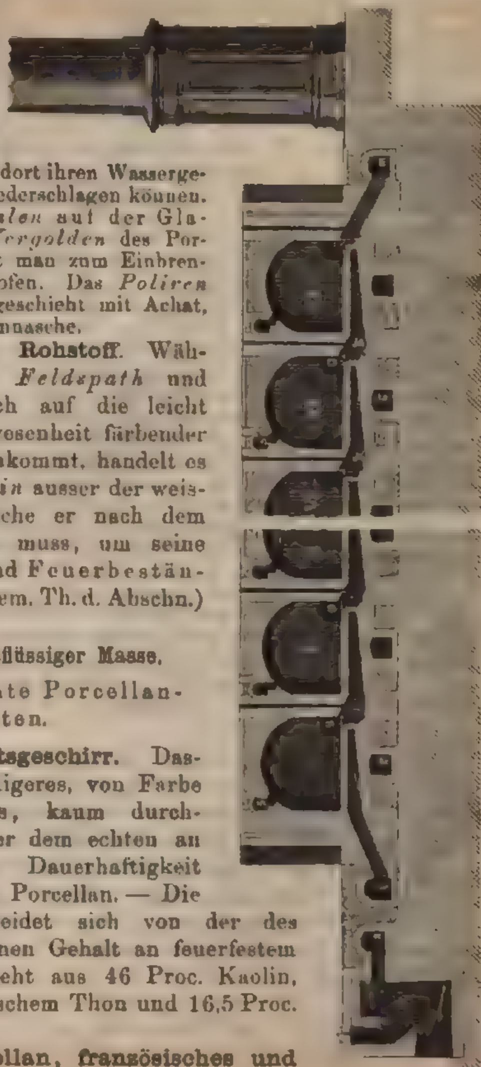


Fig. 20.

Beim *Bemalen* auf der Glasur und beim *Vergolden* des Porcellans verwendet man zum Einbrennen einen Muffelofen. Das *Poliren* der Vergoldung geschieht mit Achat, Blutstein oder Zinnasche.

Aufsicht. Rohstoff. Während es beim *Feldspath* und *Quarz* lediglich auf die leicht erkennbare Abwesenheit färbender Bestandtheile ankommt, handelt es sich beim *Kaolin* ausser der weissen Farbe, welche er nach dem Brennen zeigen muss, um seine Bindekraft und Feuerbeständigkeit (s. allgem. Th. d. Abschn.)

β) Von leichtflüssiger Masse.

Weniger echte Porcellanarten.

Gesundheitsgeschirr. Dasselbe ist ein billigeres, von Farbe weniger schönes, kaum durchscheinendes, aber dem echten an Festigkeit und Dauerhaftigkeit nahe kommendes Porcellan. — Die Masse unterscheidet sich von der des echten durch einen Gehalt an feuerfestem Thon. Sie besteht aus 46 Proc. Kaolin, 37,5 Proc. plastischem Thon und 16,5 Proc. Feldspath.

Fritteporcellan, französisches und

englisches. Dasselbe ist ausgezeichnet durch sein Vielen gefallendes Aussehen, den durchsichtigen, dünnen Scherben mit schönem Feuer und schöner Frische der Farben und durch die grosse Leichtigkeit; aber es zeigt sich empfindlich gegen raschen Temperaturwechsel. Es bildet den Uebergang zum Milchglas. Das französische Fritteporcellan ist sogar eigentlich ein Glas und kein Porcellan. Die Masse ist leichtflüssiger als die des Porcellans, daher billiger herzustellen als diese, sie empfängt eine weichere Glasur (Borax-Blei) und zwar nach dem eigentlichen Brande (wie Fayence). Die Glasur ist aber vermöge der Eigenschaften der Borsäure härter und strengflüssiger als irgend eine andere Bleiglasur. Bei der Darstellung des *französischen Fritteporcellans* werden Sand, Kalk, Potasche, Soda und gebrannte Scherben gefrittet, darauf mit 8—17 Proc. Mergel, ebensoviel Kreide und in Ermangelung eines plastischen Bestandtheils mit Schmierseife, Leim und Tragant versetzt, wie Porcellan geformt, bei niedrigerer Temperatur als Porcellan gebrannt, darauf mit der Glasurmasse versehen, welche bei noch niedrigerer Temperatur festschmilzt. — Das *englische Fritteporcellan* ist an Güte dem französischen überlegen, dem ächten Porcellan ähnlicher als jenes. Der charakteristische Bestandtheil seiner Masse ist Knochenasche (am besten von Ochsen-, am wenigsten geeignet von Schweineknochen). Diese wird in nicht naher bekanntem Verhältnisse mit sog. „cornish stone" (S. 64), einem gelblich weissen, halbverwitterten Feldspath, welcher noch ziemlich viel Kalium enthalt, ausserdem mit Quarz und feinen Glimmerblattchen gemengt und ganz wie Fayence ausgeformt und gebrannt. Dabei gewinnt die Masse ein perlweisses Aussehen. Ist der „cornish stone" weiter verwittert, so dass er fast dem Kaolin gleicht, und nur noch $1\frac{1}{2}$ Proc. fremde Bestandtheile enthalt, so heisst er „china clay". Auch dieser wird in der Porcellanfabrikation verwandt. — **Parian** ist Knochenerdeporcellan ohne Glasur (Biscuit).

Porcellanknöpfe, welche man an Stelle der theureren Perlemutterknöpfe, ferner für Nägel beim Polstern u. a. verwendet, werden entweder aus englischem Fritteporcellan (Achatknöpfe) oder aus Feldspath (in Deutschland) gefertigt. Man setzt dem letztern, um das trübe Aussehen in ein milchigglasirendes zu verwandeln, Kalk u. drgl. zu. — Die Knöpfe werden durch Trockenpressung geformt und in einem Ofen mit continuirlichem Betriebe, in welchem sie nur 10 Minuten verweilen, gebrannt.

b) Nichtdurchscheinende Waare. (Steinzeug.)

(Masse nur halb verglast, daher selbst in dünnen Schichten nicht durchscheinend.)

Das **feinere Steinzeug** (Wedgewood), zu Tafelgeschirr für den Tischgebrauch verwendet, besteht aus einer verhältnissmässig wenig gesinterten, homogenen, aber nicht durchscheinenden Masse von dichtem, feinem Bruch; es ist wenig empfindlicher gegen Temperaturwechsel als Porcellan, wird bei niedrigerer Temperatur als das echte Porcellan gebrannt, aber bei höherer als die Fayence. Die Masse besteht aus plastischem Thon, china clay (fast vollständig verwitterter Feldspath), cornish stone (halbverwitterter Feldspath), Schwerspath, Gyps und Feuerstein. Die französischen Fabriken ersetzen neuerdings den Kaolin durch Feldspath und erreichen dadurch eine Erniedrigung der Temperatur beim Brennen.

Gemeines Steinzeug besitzt ein graues, perlgraues, bläuliches, roth- bis kastanienbraunes Aussehen und ist häufig mit blauen Verzierungen versehen. Es wird zu Krügen, Kannen, Bierseideln, Töpfen, Röhren u. s. w. verwandt, ist unempfindlich gegen zersetzende Einflüsse, aber empfindlich gegen Temperaturwechsel. Seine Eigenthümlichkeit besteht darin, dass man der Masse kein Flussmittel zusetzt. Als Rohstoff dient ein mässig schwerschmelzbarer, sehr bildsamer Thon, dem man, um die Schwindung zu vermeiden, Sand (sandhaltigen Thon), gemahlene Scherben u. dgl. zusetzt. Der Satz sintert bei hoher Temperatur zu einer steinigen, dichten, harten, weissen Masse, ohne zusammenzuschmelzen. Dadurch ist die Entbehrlichkeit eines Flussmittels und zugleich die Möglichkeit gegeben, dass selbst grosse Stücke im Ofen gut stehen. Zur Glasur nimmt man ein billiges Alkalisilikat, welches entweder durch Umschwenken der dünnflüssigen Glasurmasse in dem Geschirr oder dadurch auf ihm befestigt wird, dass man das Geschirr unglasirt einsetzt und dann Kochsalz in den Ofen hineinwirft. Das letztere verdampft und setzt sich mit der Masse des Scherbens zu Alkalisilikat und Salzsäure um, das erstere haftet fest auf der Oberfläche des Gegenstandes (salzglasirt). Die blauen Verzierungen werden in der Regel durch Kobaltverbindungen erzeugt, Zeichnungen druckt man auf, und zwar in der Weise, dass dieselben mit fetter Farbe auf Papier entworfen werden, man legt dieses auf das betreffende

Geschirr und zieht es dann ab; die Zeichnung ist übertragen und braucht nur eingebrannt zu werden. Das gemeine Steinzeug wird in liegenden Flammöfen innerhalb 7—8 Tagen gebrannt. Der Herd ist von der Feuerstätte durch eine gitterartig durchbrochene Mauer (Ständer), welche eine Vertheilung der Flamme bezweckt, getrennt.

Das **Bunzlauer Geschirr**, in der Regel auswendig braunroth (durch okrigen Thon glasirt), inwendig weiss (Glasur von Bleiglätte und gelbem Thon), besitzt einen nicht so dichten, nicht so geflossenen (erweichten), weniger festen Scherben. Durch den mehr erdigen Bruch bildet es den Uebergang zur Fayence. Auf diesen Eigenschaften beruht die grössere Unempfindlichkeit des Bunzlauer Geschirrs gegen ungleichmässige Erwärmung in Vergleich zum gemeinen Steinzeug. Als Rohstoff dient ein feuerfester, sehr sandiger Thon.

Die in gewisser Beziehung geringste Porcellansorte (welcher unter den Thonwaaren mit sehr porösem Scherben die Ziegelsteine entsprechen) bilden die sog. feuerfesten Steine, **Chamottesteine.** Sie werden aus sehr strengflüssigem Thone unter Zusatz von Scherben gebrannt, sodass die Temperatur dabei verhältnissmässig hoch ist und in Folge dessen ein Erzeugniss von theilweis glasigem Bruch, welches kein Wasser absorbirt, gewonnen wird. Die Fabrikation gleicht übrigens ganz der (w. u. beschriebenen) der gewöhnlichen Ziegelsteine.

B. Thonwaaren mit porösem Scherben.

a) Feinere Waare.

Fayence.

Erzeugniss. Fayencewaaren.

Beschaffenheit u. s. w. Die Fayence [der Name ist von Faënza, Prov. Ravenna, abgeleitet, die Waare wurde früher auch Majolika genannt] pielt dieselbe Rolle unter den Thonwaaren mit s. g. gesintertem, nicht klingendem, an der Zunge haftendem Scherben wie das Porcellan unter denen mit s. g. geflossenem. Sie ist weit unbrauchbarer zu Geschirr als Porcellan, weil sie vermöge der Ungleichartigkeit von Grund- und Glasur-Masse leicht Risse bekommt, durch welche die Speisen in den porösen Scherben eindringen, aus der sie dann nicht wieder zu entfernen sind.

Man unterscheidet zwischen feiner Fayence mit weisser Grundmasse und durchsichtiger, farbloser Glasur und gemeiner Fayence mit gelber Grundmasse und undurchsichtiger (Emaille-) Glasur. — Die Fayence dient zur Herstellung von Geschirr u. s. w. wie das Porcellan. Sie hat in neuster Zeit, besonders in England, eine hohe Entwickelung erreicht. Man fertigt daraus allerlei künstlerisch geschmückte Geräthe und Kacheln für Ofen- und Wandbeleg. [Die Ornamente in der Alhambra sind z. B. aus Fayence gefertigt.]

Rohstoff s. allgem. Th. d. Abschn. Man verwendet im Allgemeinen geringere Thonsorten als für Porcellan, für feinere Fayence plastischen Thon (von secundärer Lagerstätte, oder ein Gemenge von solchem mit Kaolin), Quarz und Feldspath, für gemeine Fayence Töpferthon oder plastischen Thon, Mergel und Sand.

Fabrikation. Uebersicht. Die Verarbeitung bis zum Brennen gleicht der des Porcellans. Das Formen (mit gleicher Sorgfalt ausgeführt wie dort) ist leichter als in der Porcellanfabrikation, weil die Fayencemasse plastischer ist. Das Brennen erfolgt bei viel niedrigerer Temperatur als das des Porcellans und auch in 2 Abschnitten, aber der erste Brand ist hier der stärkere, die Bildung des Scherbens bewirkende. Der zweite dient nur zur Befestigung der Glasurmasse. Diese wird nach dem ersten Brande als „Schlempe" aufgetragen und besteht je nach der Darstellung von feiner oder gemeiner Waare in einem aus Mennige, Zinnasche, Alkali, Thon und Quarz erschmolzenem durchsichtigen Glase oder in einer undurchsichtigen Emaille. Die Masse geht häufig roth in den Ofen und gelangt weiss aus demselben heraus. Das Brennen geschieht übrigens wie beim Porcellan. Man verwendet auch Kokern, packt aber mehr Geschirr zusammen. — Das Bemalen (meist Bedrucken) wird gleichfalls wie beim Porcellan, aber stets unter der Glasur vorgenommen.

Ausführung. Dieselbe gleicht ganz der beim Porcellan beschriebenen.

Aufsicht, s. allgem. Th. d. Abschn.

b) Rohere Waare.

Alcarrazas.

Zu der gemeinen Fayence gehören die **Alcarrazas,** Thonkrüge, welche durch Porosität des Scherbens eine un-

ausgesetzte Verdunstung und in Folge dessen eine Temperaturerniedrigung (3—5 °C.) des in ihnen enthaltenen Wassers bewirken. Die Porosität wird durch nur schwaches Brennen der Masse und Vermengen derselben mit solchen (kohlenstoffhaltigen) Stoffen erreicht, welche beim Verbrennen in Gasgestalt übergehen. Uebrigens bietet die Fabrikation nichts besonderes.

Töpfergeschirr.

Erzeugniss. Gewöhnliches Töpfergeschirr. Demselben entspricht unter den Thonwaaren mit geflossenem Scherben das gemeine Steinzeug. Es besitzt einen sehr porösen gesinterten Scherben mit Bleiglasur. Nur die Blumentöpfe sind unglasirtes Töpfergeschirr.

Rohstoff. Thon geringster Qualität (Töpferthon und Thonmergel). Derselbe brennt sich niemals weiss.

Fabrikation. Bei der Fabrikation dieses (gemeinsten) Thongeschirrs kommt fast alles auf möglichst niedrige Herstellungskosten an. Man vermengt in Kuhlen, meistens durch Treten, mageren und fetten Thon in dem Verhältnisse, dass eine Masse von richtiger Plasticität erreicht wird, lässt dieselbe, um sie gleichmässig zu machen, längere Zeit in einer Grube durchweichen und durchfrieren, und formt sie dann auf der Drehscheibe. Die ganze Verarbeitung ist eine weit rohere als bei dem feinen Geschirr. Die Glasur, welche vor dem Brennen durch Eintauchen, Begiessen oder Bestäuben gegeben wird, besteht aus einem durch Metalloxyde (Eisen, Kupfer, Mangan) gefärbten Bleiglas (magerer Thon oder Lehm mit Bleiglätte, oft auch mit Bleiglanz gemischt; der letztere zerlegt sich in Schwefeldioxyd und Bleioxyd). Da durch Erhöhung des Bleigehaltes die Schmelztemperatur der Glasur und damit die des Brandes sehr erniedrigt wird, so liegt es im Interesse des gewissenlosen Töpfers, der nur eine fertig glasirte, die geringe Beschaffenheit des Scherbens nicht verrathende Waare zu liefern braucht, um an Brennstoff beim Brennen zu sparen, eine recht bleireiche, daher bei niedriger Temperatur schon schmelzende Glasur zu verwenden, welche aber durch saure Speisen leicht angegriffen wird und daher gesundheitsschädlich ist. Gleichzeitig ist dann der Scherben der niedrigen Temperatur halber nur unvollständig gebrannt und in Folge davon das Geschirr mehr oder weniger unbrauchbar. Leider kann das Blei als Glasurbestandtheil für Töpferwaare bis jetzt nicht entbehrt werden.

Ausführung. Das Brennen geschieht weit rascher und bei

niedrigerer Temperatur als beim Steingut, nämlich nur bis zum Schmelzen der Glasur. Man nimmt es meistens in liegenden Flammöfen, in denen, wie beim Steingut, um die Flamme zu zertheilen und gleichmässig im Ofen zu verbreiten, der Feuerraum durch eine durchbrochene Mauer vom Brennraum getrennt ist.

Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn. Den Gehalt der *Glasur* an Blei, welcher durch Speisen u. s. w. in Lösung gebracht werden würde, erkennt man durch Erweichen von etwas conc. Essig in dem betreffenden Geschirr und nachherige Prüfung mit Schwefelwasserstoff.

Ziegelsteine, Dachziegel, Drains u. dergl.

Erzeugniss. Thonwaaren geringster Sorte, welche zu Bauwerken, zum Decken der Gebäudedächer, zu Rohrleitungen u. s. w. verwandt werden. Die an diese Waaren zu stellenden Anforderungen sind folgende*): 1) sie müssen einen genügenden Grad von Festigkeit besitzen, um beim Transporte nicht zu brechen, oder in der Mauer der schweren auf ihnen ruhenden Last zu erliegen; 2) sie müssen sich mit dem Hammer oder der Kelle gut bearbeiten lassen, d. h. man muss leicht regelmässige Stücke von ihnen abschlagen können, ohne dass sie zerbröckeln; 3) dürfen sie nicht zu viel Feuchtigkeit anziehen und besonders durch anhaltenden Regen oder Frost nicht blättrig werden und auseinander fallen oder springen; 4) darf die Dichtheit nicht zu gross sein, da sonst die Steine zu schwer werden, das Brennen, der Transport und die Arbeit beim Mauern zu viel kostet, auch der Mörtel nicht gut daran hängen bleibt; 5) muss die Form so regelmässig als möglich sein, damit die Steine in der Mauer überall gleichmässig unterstützt und beschwert werden; Steine für Feuerherde u. s. w. müssen aus schwer schmelzbarem oder feuerfestem Thon gebrannt werden; man fügt in der Regel noch Chammotte oder gebrannten und gemahlenen Thon hinzu, hauptsächlich um das Schwinden und Springen zu verhüten. — Die Dachziegel sind wegen der Nothwendigkeit grösserer Wetterbeständigkeit und der geringen Wandstärke aus etwas besserem, namentlich stein- und kalkfreierem Material hergestellt. Die für nicht zu verputzende Aussenwände benutzten besseren Steine heissen im Gegensatz zu den für den Innen-

*) Nach Grote, mechanische Technologie, Gorinchun 1874.

bau bestimmten „Verblender". — Man fertigt auch vielfach für Zwischenwände hohle Bausteine, weil solche schlechtere Wärmeleiter sind, weniger Gewicht besitzen (billiger zu transportiren sind) und sich ökonomischer herstellen lassen. Man bedarf zur Herstellung derselben 60—70 Proc. Material weniger, kann rascher formen, trocknen und mit weniger Temperaturaufwand brennen.

Rohstoff. Gewöhnlicher, lehmiger Thon, zur Fabrikation von Dachziegeln etwas fetterer, besserer.

Fabrikation. Uebersicht. In den weitaus meisten Fällen gelangt der Lehm ohne weitere Reinigung zur Verarbeitung. Enthält er aber Steine, die, beim Brennen an Volumen wachsend, die Ziegel zersprengen, oder führt er Kalk-, Gyps-, Schwefelkiesstücke u. s. w., die nach dem Brennen durch Aufnahme von Wasser und damit Volumenvergrösserung das fertige Product zertrümmern oder witterungsunbeständig machen würden, so bedarf es einer kostspieligen Reinigung, die in den meisten Fällen durch Schlämmen bewirkt wird. Der ohne Reinigung zur Verarbeitung gelangende Lehm wird meist einen Winter hindurch in feuchtem Zustande und in nicht zu hoher Lagerschicht der zertheilenden Wirkung des Frostes ausgesetzt. Vor der Formung wird er dann eingesumpft, mit Sand und magerem Thone je nach Erforderniss durchgeknetet, geformt, getrocknet und gebrannt. Je weniger Flussmittel (Eisenoxyd, Kalk) der Rohstoff besass, um so höher muss die Temperatur sein. — Die Hauptfarben der Ziegel sind 1) Roth, 2) Gelb, 3) Lederfarbe. Roth brennen sich eisenreiche, calcium- und aluminiumhaltige Thone, gelb eisen- und calciumreiche, lederfarben mässig eisenhaltige, aluminiumreiche (Braunkohlenthone). Die sonst vorkommenden Farben sind Uebergangsfarben.

Ausführung. Das Kneten geschieht jetzt meist mittelst Maschinen (Thonschneider), ebenso sind zum Formen sehr sinnreiche Maschinen erfunden. Mit Handstreicherei bringt eine Gruppe von 3 Arbeitern (Streicher, Lehmzutrager, Abtragejunge) täglich etwa 3000 Steine fertig. Bei Maschinenformung schwankt die Production je nach der Construction der Maschine und je nach der Natur des Lehms, besonders aber je nach der für die Verarbeitung gewählten Steifigkeit des Lehms zwischen 10 000 u. 15 000. Man trocknet sehr langsam, steigert auch beim Brennen die Temperatur ganz allmählich, um das in den lufttrocknen Steinen immer noch enthaltene hygroskopische Wasser (je nach dem angewandten

Thone etwa 2—5 Proc.) allmählig zu entfernen und Condensationen (Verschmauchen) von Wasser und damit Aufweichen bei den angebrannten Steinen zu verhindern. Beim Brennen muss zur Erzielung eines gleichmassigen Brandes und gleichmässiger Farbe die Steigerung der Temperatur wie die Abkuhlung langsam erfolgen. Am geeignetsten erweist sich für das Brennen der Dachpfannen und Ziegelsteine der gegenwartig meist benutzte Ringofen. In Betreff des Canalofens sind die Erfahrungen über dessen Bewährung noch getheilt. — Die hohlen Steine und die Drains werden durch Pressmaschinen, poröse Steine durch Zusatz von organischen Stoffen (Sägespahnen, Torf, Kohlenklein), welche beim Brennen verbrennen, zu der Masse gefertigt.

Sogenannte **Dinasteine** gehören nicht zu den Thonwaaren, in sofern sie nicht aus Thon, sondern aus einem Gemenge von fast reinem feingepulvertem und gröberem Quarzsand oder Sandstein mit ungf. 2 Proc. Kalk hergestellt werden.

Feuerfeste Tiegel sollen fest, porös (um nicht zu reissen) und gegen raschen Temperaturwechsel unempfindlich sein. Man erreicht dies durch Anwendung von feuerfestem Thon, der durch Zusatz von grobem Sande und gebranntem Thone porös gemacht wird. Das Brennen geschieht wie oben beschrieben.

III. Gyps.*)

Allgemeines. Wirthschaftliches. Der Gebrauch des Gypses zu Fussböden, der früher namentlich auf dem Lande in solchen Gegenden, in denen man Gyps ohne zu hohe Transportkosten haben konnte, für Kammern, Vorplätze und Wirthschaftsräume allgemein war, hat in den letzten Jahrzehnten bedeutend abgenommen. Nur für im Grundschoss gelegene Wirthschaftsräume sind Gypsfussböden heute noch gebräuchlich. Sie haben den Nachtheil, dass sie feucht und kalt sind, auch belasten sie, in den obern Stockwerken angewendet, das Gebäude sehr; dagegen kosten sie kaum $^1/_3$ so viel als die einfachsten Böden von Fichtenholz. Die Abnahme der Verwendung des Gypses zu Fussböden zeugt also von der Zunahme des Wohlstandes und der damit naturgemäss steigenden Ansprüche an Comfort, sie hat aber auch theilweise ihren Grund darin, dass in Folge der gestiegenen Eichenholzpreise Fachwerksbau weniger fest angelegt wird, so dass die starke Belastung durch Gypsböden vermieden werden muss. — Auch die Vervollkommnung der Fabrikation von Gypsfiguren, namentlich die Imprägnirung und Härtung derselben hat eine volkswirthschaftliche Bedeutung, indem durch dieselbe Nachbildungen berühmter Werke der Bildhauerkunst auch den weniger bemittelten Volksschichten zugänglich werden.

Erzeugniss. Gebrannter (entwässerter) Gyps, der bekannte weisse Stoff, $SO_2 . O_2 Ca$.

Beschaffenheit. Guter Gyps ist locker und fettig, mangelhafter rauh und trocken anzufühlen. Mit Wasser ($^5/_8$—$^6/_8$ seines Gewichtes) zu Rahmconsistenz angerührt,

*) Verf. ist Hrn. Dr. W. Michaelis (Berlin) für dessen gütige Gewähr von Auskunft und Unterstützung verpflichtet.

bindet derselbe von neuem Wasser und zwar mehr als er ursprünglich enthielt (statt 21 Proc. 26—28 Proc.) und erhärtet nach 1—2 Minuten unter Ausdehnung (um 1 Proc.); und zwar je niedriger die Temperatur ist, um so rascher. Das Erhärten ist (nach Kerl) vorwiegend dadurch bedingt, dass sich beim Anmachen des Gypses ausser dem Hydrat von Calciumsulfat gleichzeitig eine gesättigte wässrige Lösung des letzteren bildet. Dieselbe wird von dem anfangs porösem Material aufgesogen. Bei raschem Trocknen, welches durch die Ausbreitung der Lösung über eine grosse Oberfläche bedingt ist, scheiden sich Krystalle ab, die sich an den einzelnen Gypstheilchen festsetzen und dieselben fest miteinander verbinden. Verwendet man an Stelle des Wassers achtzigprocentigen Spiritus, dem der Gyps gleichfalls Wasser entzieht und dabei in Hydrat übergeht, in welchem er aber unlöslich ist, so findet keine Erhärtung statt. Fügt man jedoch zu dem Spiritus $^1/_4$ Wasser, so gewinnt die Masse nachträglich noch Zusammenhang. — Durch Brennen von bereits gebranntem, hydratisirtem und erhärtetem Gyps (der übrigens nicht mit Stoffen wie Leim versetzt ist, die ihn beim Glühen umwandeln würden) erlangt derselbe von neuem die Eigenschaft zu erhärten. Lösungen von Kalium-Hydroxyd, -Carbonat, -Silikat, -Sulfat und Kalium-Natrium-Tartrat bewirken die Erhärtung selbst von rohem, ungebranntem Gypspulver, indem dieselben ein Molekül Krystallwasser im Gyps vertreten, bzgw. Kalium-Calciumsulfat u. s. w. und Wasser bilden. Boraxlösungen von verschiedener Concentration verzögern, solche von Kaliumcarbonat und -sulfat beschleunigen die Erhärtung. — — Calciumsulfat (Anhydrid) löst sich in 492,2 Theilen Wasser von 15—20° C. (Tipp.) Salzsäure und salpetrige Säure erleichtern die Löslichkeit nur wenig. Gyps löst sich in 388,3 Th. Wasser von 15-20° C. Das Maximum der Löslichkeit liegt bei 35° C. Salzsäure, Salpetersäure, mehr noch Schwefelsäure, Salmiak, Kochsalz (Meerwasser) und Soda erhöhen die Löslichkeit. — Beim Erhitzen des nicht gebrannten Gypses im Luftstrome beginnt die Wasserentwickelung bei 90—96° C. Nachdem 15 Proc. entfernt sind, findet Stillstand statt, bis die Temperatur sich auf 105° C. erhoben hat; von da an bis zu 170° C. entweicht der Rest. Auch zwischen 130° C. und 150° C. ist eine Periode des Stillstandes. Durch fortgesetztes Erhitzen und durch Erhöhung der Brenntemperatur wird die Fähigkeit zur Wasseraufnahme geringer. Man nahm an, dass dieselbe bei 210° vollständig erloschen, der Gyps todtgebrannt sei. Nach den gleichzeitigen Untersuchungen (1871) von Michaelis und Schott ist diese Annahme falsch, es wird nur die Wiederaufnahme von Wasser sehr verzögert. Michaelis brannte den Gyps bei über 1200° und zeigte, dass derselbe dennoch vollkommen wieder in krystallisirten Gyps überging.

Nach Schott muss man unterscheiden zwischen*) 1) krystallinischem, wasserhaltigem Gyps mit 20,93 Proc. Hydratwasser, 2) dreiviertel entwassertem Gyps (Material für Gypspresser) mit 4,27 Proc. Wasser (rasch bindender Gyps), 3) bei höchstens 200° völlig entwassertem Gyps, Anhydrid, mit Wasser ebenfalls schnell erstarrend, das Wasser nur langsam aufnehmend, aber noch nicht hydraulisch; 4) bei 400—500° (Rothgluth) erbranntem Gyps (Weisscement); derselbe nimmt das Wasser langsam auf und ist in Wasser schwerer löslich als gewöhnlicher Gyps, erhärtet aber hydraulisch. Durch einen Kalkzusatz werden die hydraulischen Eigenschaften noch erhöht (Scott'scher Cement und Selenitmörtel s. d.). — Die Härte des gebrannten Gypses ist proportional derjenigen des Rohmaterials; sie ist grösser wenn die Entwässerung keine vollständige war; dieselbe ist überhaupt eine geringe (= 2), lässt sich aber erhöhen unter gleichzeitiger Verlangsamung der Erhärtung durch Eintauchen des gebrannten Materials in Leim-, Borax-, Wasserglas-, Alaun-Lösung (bei Anfertigung von Gypsabgüssen benützt). Die mit Alaun getränkten Gegenstände gewinnen Alabasterhärte und werden an dünnen Theilen durchscheinend (Keen's Marmorcement); ähnlich wirkt Borax (Pariancement). Wasserglas beeinträchtigt den weissen Farbenton. Durch nochmaliges Brennen des mit Alaunlösung getränkten Gypses erlangt derselbe Marmorhärte und Transparenz an dünnen Theilen. — Durch kurzes, (3—4 Minuten langes) Eintauchen der auf 88° erwärmten Gypsabgüsse (man nimmt dazu nur gutes Material) in geschmolzene Stearinsäure oder auf 63° erwärmtes Paraffin (enkaustiren) erlangen dieselben dem Elfenbein, Meerschaum, Marmor ähnlichen Glanz und Transparenz, sie lassen sich abwaschen. Am besten bewirken dies Anstriche mit Barytwasser (Reissig) in Folge der Bildung einer weissen und dichten Deckschicht von Baryumsulfat und Calciumcarbonat.

Verwendung. Gebrannter Gyps wird verwandt zu Abgüssen (Büsten und Medaillen). Man rührt zu diesem Behufe den Gyps mit Wasser zu einem dünnen Brei an und giesst ihn in geölte Gypsformen, oder in neuerer Zeit in die, mancherlei Vorzüge bietenden, Leimformen. Er dient u. a. auch in der Chirurgie (Gypsverband). — Der s. g. todtgebrannte Gyps (Annaline) findet Verwendung als weisse Farbe, als Grundmasse zu Malerfarben, als Beschwerungsmaterial beim Papierzeug an Stelle von Chinathon, zur Darstellung von Pergamentpapier (3 Thl. Gyps, 1 Thl. Traganth, 1 Thl. feinstes Bleiweiss, 2 Thl. Eiweiss), zu Formen in der Porcellanfabrikation. — Gyps wird auch verwandt zur Herstellung von Stuck (Ornamenten an Wänden, Säulen, Gesimsen u. s. w.) Dieser besteht aus gleichen Theilen Gypsmörtel und Aetzkalk. Gefärbt wird Stuck durch Anrühren mit Erd-

*) Muspratt, Chemie u. s. w.

farben. — Weiter verwendet man den Gyps zum Verkitten (Mörtel, Sparkalk), zum Vergiessen (Estrich), u. A., ferner zum Düngen. Dabei absorbirt er einestheils Ammoniak z. B.: $SO_2 . O_2 Ca + CO(ONH_4)_2 = CO . O_2 Ca + SO_2 (ONH_4)_2$ und tauscht andererseits Magnesium und Kalium aus dem Boden gegen Calcium ein. Weiter wird Gyps mit Ferri- und Ferrosulfat und etwas freier Schwefelsäure gemengt als Desinfectionsmittel [vermuthlich als Träger derselben] (nächst Chlor das kräftigste. Fleck), ausserdem im Laboratorium und in unzähligen andern Fällen benutzt.

Rohstoff. Roher Gyps, $SO_2 . O_2 Ca, 2 H_2O$. Man unterscheidet hauptsächlich folgende Arten: Gypsstein, Fasergyps, Gypsspath (Selenit, Marienglas), körniger Gyps (Alabaster) und erdiger Gyps. — Er findet sich in Lagern und Stöcken, in grösster Menge in der Zechsteinformation und im Flötzgebirge, auch in der Tertiärformation.

Fabrikation. Uebersicht. Der rohe Gyps wird durch Erhitzung entwässert (gebrannt) und darauf mechanisch in Pulver verwandelt.

Ausführung. Das Brennen gleicht demjenigen des Kalkes, nur muss dasselbe bei einer sehr viel niedrigeren Temperatur (s. o.) ausgeführt werden. Man vermeidet es, das Brennmaterial mit dem Gypse in unmittelbare Berührung zu bringen, um die Bildung von Calciumsulfid zu verhüten. Die Anwendung von überhitztem Wasserdampfe hat sich bislang nicht bewährt. — Zur Gewinnung von Gyps für feinere Zwecke (Abgüsse, Stuck, Mosaik) verwendet man entweder eiserne Kessel (über Kohlenfeuer), in welchen unter Rühren das Material entwässert wird, bis eine darübergehaltene kalte Glastafel nicht mehr beschlägt [der Gyps wird „gekocht" (die entweichenden Dämpfe verursachen eine wallende Bewegung)]; oder man verwendet gusseiserne Cylinder, oder backofenähnliche Oefen, auch (namentlich in früherer Zeit) Backöfen selbst. Meist werden den Casseler Oefen ähnliche Brennapparate angewendet; am zweckmässigsten sind mit Rost versehene (weil dadurch besser einer Ueberhitzung des Gypses vorgebeugt wird). — Für gewöhnliche Gypssorten (Mörtelgyps) erbaut man entweder aus den Gypssteinen den Ofen selbst (Stadeln), wobei die grössten Stücke die Bildung von Feuergassen veranlassen (der Gyps wird in diesem Falle also von der Flamme direkt berührt) oder man verwendet solche, in denen derselbe zwar auch von den Feuergasen berührt wird, wo aber ein besonderer Herd angeordnet ist (z. B. beim Dumesnil'schen Ofen). Am rationellsten sind auch hier diejenigen Oefen, welche, wie der ebenfalls zum Gypsbrennen verwendete Hoffmann'sche Ringofen (Schwarze-Hütte bei Osterode a. Harz), eine möglichst vollständige Ausnützung der Wärme gestatten.

Von den Brennöfen, in denen die Flamme den Gyps nicht berührt, sind die meisten Muffel- oder Backofen, in welchen die Feuergase unter dem Boden und über dem Gewölbe des mit Gypsgestein, welches in kleine Stücke geschlagen ist, gefüllten Raumes hinstreichen. Der Ramdohr'sche Gypsbrennofen ist den Oefen zur Wiederbelebung der Knochenkohle nachgebildet. Man brennt den Gyps in stehenden eisernen Retorten (von elliptischem Querschnitt); der obere Theil derselben wird von der Flamme einer Rostfeuerung (für je 2 Retorten ist deren eine vorhanden) umspielt, der unterste Theil ragt aus dem Ofen heraus, so dass sich der Gyps dort vor dem Austritt aus ersterem (durch sinnreiche Ventile vermittelt) abkühlen kann. Auch die Erwärmung des (oben) frisch eingefüllten Materials ist eine allmähliche. — Das mürbe, den Ofen verlassende Erzeugniss wird dann gleich nach dem Brennen durch Stampfen (selten), durch einen Kollergang oder französischen Mahlgang zerkleinert und rasch verpackt.

Aufsicht. Ueber die Ursache, dass gebrannter Gyps nicht erhärtet, dass er zu stark oder zu schwach gebrannt ist, entscheidet eine Wasserbestimmung. Entwickelt er beim Anmachen Schwefelwasserstoff, so war beim Brennen Sulfat zu Sulfid reducirt.

Mörtel.*)

Uebersicht.

Mörtel oder Speise heissen die aus Kalk, Lehm, Cementen, auch Gyps mit Sand oder anderen Zuschlägen erzeugten Bindemittel, durch welche die einzelnen Bausteine zu einem Bauwerke vereinigt werden. Ausser diesem Hauptzwecke dienen die Mörtel auch als Bekleidungsmaterial, als Verputz u. a. (s. Wirthschaftliches). — Man unterscheidet Luftmörtel, welche nur in der Luft Bestand haben, und Wassermörtel oder hydraulische Mörtel, welche auch dem Wasser zu widerstehen vermögen.

Luftmörtel.

Erzeugniss. Luftmörtel, ein Gemenge von gelöschtem Kalk [„Staubhydrat“ oder Kalkbrei (vorzugsweise)] und Sand, welches mit Wasser zu einem steifen Brei angearbeitet beim Bauen verwendet wird und durch mehr oder weniger vollkommene Umwandlung des Calciumhydroxyds in Calciumcarbonat an der Luft steinartig erhärtet. Der Sandzusatz ist vorzugsweise deshalb nöthig, um der durch Schwindung des voluminösen Kalkbreies entstehenden Zerstörung des Zusammenhanges durch lange Risse zu begegnen; zumal die Unebenheiten der Bausteine die Anwendung ziemlich dicker Mörtelschichten nöthig machen.

Theorie der Erhärtung (s. a. S. 91). Die Wirkung des Mörtels beruht wie diejenige des Kittes und Leimes

*) Verf. ist Hrn. Dr. W. Michaelis (Berlin) für dessen gef. Auskunftertheilung und Unterstützung sehr verpflichtet. — Ausführlich in Michaelis, die hydraulischen Mörtel u. s. w. Leipzig 1869, und in Knapp's Abhandlung in Hofmann's Bericht über d. Entwickelung d. chem. Industrie.

wesentlich auf Adhäsion. Zunächst bewirkt die durch den starken Druck der Bausteine beförderte Austrocknung des Mörtels eine Annäherung der Kalk- und Sandtheilchen aneinander und an die Bausteine; die durch Wasser bisher getrennten Kalk- und Sandtheilchen rücken sich ganz nahe und haften aneinander. Dabei geht die breiige Masse in eine feste, aber immer noch weiche und zerreibliche über („Anziehen", „Binden", „Abbinden", „Gestehen" des Kalkes). Die innige Verschmelzung des ganzen Bauwerks zu einem fest zusammenhängenden, erst kreide-, dann steinartigen, den Kalkstein, aus welchem der Kalk gewonnen wurde, an Härte manchmal noch übertreffenden, Ganzen, bewirkt wesentlich die Ueberführung des Calciumhydroxyds in -Carbonat, durch atmosphärisches Kohlendioxyd unter Vermittelung von Wasser: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CO \cdot O_2Ca + H_2O$. Durch kräftige Zufuhr von Kohlendioxyd (Luftzug, Heizung und Lüftung) wird die Erhärtung befördert. Die gleichzeitige Bildung von Wasser erklärt das Feuchtsein von frischgebauten Räumen. — Der Vorgang des Erhärtens ist erst nach Jahren, Jahrhunderten ja selbst Jahrtausenden vollendet. Man findet oft in alten Gemäuern noch Calciumhydroxyd. Eine Mauer ist daher um so härter und fester, je älter sie ist. Dieses Vorhandensein von Calciumhydroxyd in altem Mörtel hat es wohl zweifach erscheinen lassen, ob die Carbonatbildung die ausschliessliche Ursache der Erhärtung sei. Jedenfalls tritt die Wirkung erst ein, nachdem durch Austrocknen bereits ein Zusammenhalten der Masse gewonnen ist. Das Anmachen des Kalks mit einer Lösung von Ammoncarbonat veranlasst keine Erhärtung. Kohlendioxyd wird von nassem, frischem Mörtel fast gar nicht aufgenommen, dagegen energisch, wenn der Wassergehalt des Mörtels nicht mehr über 1 Proc. beträgt. Auch der Uebergang von amorphem Calciumcarbonat in den krystallinischen Zustand und die Auskrystallisirung von Calciumhydroxyd, welches in dem Wasser des Mörtels gelöst war, unterstützt die Erhärtung, indem die Krystalle an Theilchen des Mauerwerks fest anhaften. — Neben der Bildung von Carbonat findet in der Regel eine solche von Silikat statt. Diese befördert gleichfalls die Erhärtung. Sie ist aber keinenfalls Bedingung dafür, da Sand zur Mörtelbildung überhaupt nicht erforderlich ist. Wolters glaubt nachgewiesen zu haben, dass das die Vermittelung des Vorgangs bewirkende Wasser tropfbarflüssig sein muss und nicht etwa dampfförmig sein darf.

Verwendung. 1) (Am ausgedehntesten) zum **Verbinden der Mauersteine** untereinander beim Bauen (1 Th. Kalkbrei, 2 — 4 Th. Sand; beim Mauern befeuchtet man die Steine vor dem Auftragen des Mörtels), 2) als **Putz**

und Bewurf der Häuser (1 Th. Aetzkalk, 2 Th. Sand), 3) zur Herstellung von Strassenpflaster, Trottoir, Kalksandsteinen [Kalkpisé] (1 Th. Aetzkalk, 9—12 Th. Sand, mit sehr wenig Wasser angemacht, etwa 15 cm dick aufgetragen und gestampft oder zu Steinen in Formen gepresst u. s. w.).

Rohstoff. Gelöschter Kalk und Sand.

Man verwendet reinen, scharfen und unregelmässigen (rauhflächigen) Sand, damit recht viele Angriffs- und Vereinigungspunkte (s. o.) vorhanden seien. Der Sand darf keine erdigen Beimengungen (Lehm, Thon, Erde) enthalten, weil diese die Bindekraft durch Beeinträchtigung der Adhäsion vermindern, ferner keine organischen Reste, da solche die Bildung von Mauerfrass (Calciumnitrat) befördern. Am besten ist kieseliger Sand von quarzigen Felsen. Unreiner wird vor der Verwendung gewaschen oder wie Getreide „geworfelt". — Man verwendet feinen Sand zu Putzarbeiten und Dachdeckungen, weil er den Mörtel gleichmässig dicht und langsam erhärtend macht, mittelgrossen (Kiessand) für gewöhnlichen Ziegelbau, ganz groben (Kies) zu Bruch- und Feldsteinmauerwerk.

Fabrikation. Gelöschter („eingesumpfter") Kalk wird (mit der Hand oder mit Maschinen) mit Sand vermengt. Das Mischungsverhältniss von Kalk und Sand ist so zu bemessen, dass die einzelnen Körner des letzteren eben völlig von Kalk umhüllt werden, d. i. etwa so viel als zur Ausfüllung der Hohlräume des Sandes ohne Volum-Vermehrung nöthig ist. Man vermischt 1 Vol. des gesumpften Kalkes, der ungefähr 70 Proc. Wasser enthält mit 20 Vol. Sand; dem Gemische werden darauf noch 4,5—7,5 kg Wasser für den cbm hinzugefügt. Das Gemenge besteht alsdann aus 1 Th. gebranntem Kalk, 3 Th. Wasser und 6 Th. trocknem Sand. Der Mörtel darf nicht lange vor dem Gebrauche hergestellt werden.

Wassermörtel.

Allgemeines.

Wirthschaftliches. Die Verwendung des Cementes zu den verschiedensten Zwecken und damit im gleichen Schritte die Fabrikation desselben hat in den letzten Jahren sehr bedeutend zugenommen. Es ist wirthschaftlich von hoher Bedeutung, dass der Cement auf verschiedenen Gebieten an Stelle des immer theurer werdenden Holzes zu treten beginnt; so bei Herstellung von Wehren und sonstigen Wasseranlagen. Cementcisternen zur Aufbewahrung von Oel und Wein haben vor den Fässern den Vorzug, dass der Raum der Keller besser ausgenutzt wird und die Vorräthe besser überwacht werden können. Die Anlage von Silos aus Cement zur Aufbewahrung von Getreide hat sich als praktisch bewährt. Cementdächer würden die Möglichkeit hängender Gärten gewähren. — Socialpolitisch wichtig ist Cement dadurch, dass die

Anwendung von Cementsteinen mancher Orten die billigere Herstellung gesunder Arbeiterwohnungen ermöglicht. Handelt es sich doch hier um eines der hochwichtigsten Bedürfnisse, die Wohnung, in Bezug auf welches vor Allem unsere Grossstädte traurige Beispiele geliefert haben. Vielleicht würde die Fabrik, die Repräsentantin nicht bloss getheilter, sondern auch verbundener Arbeit, die jetzt so mannigfach angefeindet wird, mehr zu Ehren kommen, würde das statistische Material über die Wohnungen der Heimarbeiter in grossen und kleinen Städten besser gesammelt und gesichtet. — Von Cementsteinen hat Napoleon III. die erste Avenue Dumesnil in Paris gebaut, in Deutschland sind in Rummelsburg Versuche mit solchen Steinen gemacht; sie werden überall dort gelingen, wo die nöthigen Materialien zu billigem Preise in hinreichender Menge und Güte zu beschaffen sind. Dem Cementgusse zur Herstellung von monumentalen Verzierungen wird von Technikern der Billigkeit und Widerstandsfähigkeit wegen eine grosse Zukunft vorausgesagt. — Auch in **wirthschaftlich polizeilicher** Hinsicht kommt Cement in Betracht. Er hat ob seiner bis jetzt noch einigermaassen räthselhaften Natur das Interesse der Baupolizei wachgerufen. Es ist erfreulich, dabei die kräftige Mitwirkung der Privatinitiative der einschlägigen Gewerke anerkennen zu können, welche bestimmte Regeln (s. u.) für die an ein verlässiges Fabrikat zu erhebenden Anforderungen aufgestellt hat. Freilich scheint man in den interessirten Kreisen noch mannigfach vor verschlossenen Thüren zu stehen. — Für das Königreich Preussen ist eine **Prüfungsstation** für Cement mit der Berliner Akademie verbunden.

Erzeugniss. Wassermörtel oder hydraulische Mörtel oder Cemente sind Verbindungen, welche unter Wasserbindung (wie beim Gyps besprochen) erhärten und von Wasser nicht zersetzt werden; mit wenigen Ausnahmen bilden Kalk einerseits und Kieselsäure-Verbindungen anderseits die wesentlichen Bestandtheile (Silikatcemente). Ursprünglich bedeuteten „Cemente" (Cämente) Zuschläge zum Kalk, welche diesen zur Bildung eines hydraulischen Mörtels befähigten, später bezeichnete man die letzteren selbst als Cemente. Heutzutage versteht man unter Cement schlechtweg den besten aller hydraulischen Cemente, den Portland-Cement. — Zu den **silikatfreien Cementen** gehören: Gebrannte Magnesia (Dolomitische Kalke), basische Chlormagnesium-Verbindungen und Scott's selenitic oder Selenit-Cement (Gemenge von Calciumoxyd und -sulfat).

Kalksilikatcemente. Es können diese gebildet werden 1) durch Mischung von Calciumhydroxyd mit Silicaten, welche Kieselsäure in umsetzungsfähiger Form enthalten (Puzzolanen) oder 2) durch Brennen thoniger Kalke, wobei die Silikatgruppe des thonigen Beischusses der Kalke in eine verbindungsfähige Form derart übergeführt wird, dass dann (in beiden Fällen) unter Zutritt von Wasser ein Calciumhydrosilikat

sich bilden kann. — Die Silikate, welche man zu den unter (1) aufgeführten hydraulischen Mörteln verwendet, werden entweder (meist) der Natur entnommen: Puzzolane, Trasse, Santorin-Erde, oder künstlich gewonnen: Hochofen-Schlacken, Ziegelmehl, Kohlen-Asche, Wasserglas (diese Materialien kommen für die Praxis noch wenig in Frage). Die zur Gruppe (2) gehörigen hydraulischen Mörtelstoffe theilt man am zweckmässigsten, je nach dem Thongehalte und der physikalischen Beschaffenheit, ein in: a) schwach hydraulische Kalke mit bis zu 15 Proc. Silikat, b) mässig hydraulische Kalke mit bis zu 25 Proc. Silikat, c) stark hydraulische Kalke (Roman-Cemente) mit ungefähr 40 Proc. Silikat und d) Portland-Cement mit ungefähr 35 Proc. Silikat; dieser wird aber bis zur vollständigen Verschmelzung der der Bestandtheile, gebrannt. — Portland-Cement ist in Folge seiner gleimässigen Zusammensetzung, seiner grossen Dichte (Eigengewicht über 3) und seiner Haltbarkeit und Leistungsfähigkeit das vorzüglichste hydraulische Material; aber auch wegen seiner durchaus künstlichen Herstellung, der erforderlichen hohen Brenntemperatur und kostspieligen Mahlung das theuerste Erzeugniss; dennoch wird dasselbe vorzugsweise und allgemein da benutzt, wo nicht locale Verhältnisse die Anwendung vorhandener, weit billigerer hydraulischer Kalke fordern. Die starken hydraulischen Kalke (Roman-Cemente) stehen ihrer Leistungsfähigkeit nach zum Portland-Cement im Werthe von etwa 1 zu 2 bis 3. Gutbereitete Puzzolan-Mörtel sind vortreffliche Wassermörtel. Mässige hydraulische Kalk- und Portland-Cemente eignen sich am meisten zugleich für Luftbauten. — Die künstlich erzeugten Puzzolanen, Hochofenschlacke u. s. w. haben sich noch nicht die Geltung verschaffen können, welche dieselben verdienen, vorzugsweise wohl deshalb, weil sie unzuverlässig sind. Im Gegensatze dazu findet Portland-Cement wegen seiner Zuverlässigkeit eine immer ausgedehntere Verwendung.

Silikatfreie Cemente. Von diesen besteht der Magnesiacement aus Magnesiumhydroxyd: man verwendet Magnesit oder Dolomit, letzterer wird nur so stark gebrannt, dass das Magnesium-, nicht aber das Calciumcarbonat die Kohlensäure verliert. Magnesit giebt einen sehr stark erhärtenden, Dolomit nur einen untergeordneten Mörtel. Von vorzüglicher Bindekraft, jedoch geringerer Wasserbeständigkeit ist Sorel's Magne-

siacement, eine basische Magnesiumoxychlorid-Verbindung, erhalten durch Anmachen gebrannter Magnesia mit einer Magnesiumchloridlösung von 20°—30° B. Der Scott'sche Selenitcement, zu dessen Erzeugung sich nur hydraulische Kalke eignen, ist eine Mischung von gebranntem Kalke mit einigen Procenten Gyps. Der gebrannte (magere) Kalk, unter Zusatz von 2—5 Proc. Gyps auf Mörtelmühlen 3—4 Minuten lang zu einem dicken Teige („creampaste") vermahlen, giebt einen Mörtel von ziemlicher Stärke (derselbe ist bei Zusatz der doppelten Menge Sand härter und fester als gewöhnlicher Kalkmörtel). Der Gypszusatz bewirkt eine dichtere Structur des sonst durchaus dem gewöhnlichen Kalkmörtel gleichartig erhärtenden Mörtels. Riemann's Albolith ist ein inniges Gemisch von gebranntem Magnesit mit amorpher Kieselsäure. — Alle diese Nichtsilikat-Cemente haben für die Praxis bislang nur eine sehr untergeordnete Bedeutung; der Magnesiacement scheint aber berufen zu sein, in der Zukunft eine bedeutende Rolle zu spielen.

Theorie der Erhärtung. Das Wesen der Erhärtung ist noch nicht mit aller Sicherheit klar gestellt. Es beruht wahrscheinlich bei allen Silikatcementen auf der Bildung eines Calciumhydrosilikates. Die Bildung dieser Verbindung aber hängt zumeist von der physikalischen Beschaffenheit des Mörtels ab. Aufklärend auf diesem Gebiete arbeiteten besonders v. Fuchs, Vicat, Rivot und Chatonay, Schafhäutl, v. Pettenkofer, Held, Feichtinger, Michaelis u. A. Michaelis legte bereits in seiner ersten Arbeit über Cement den grössten Nachdruck auf die Bedeutung der physikalischen Beschaffenheit des Mörtels für die Erhärtung. Knapp schliesst sich dieser Auffassung in neuester Zeit durchaus an und äussert sich darüber*) folgendermaassen: Man hat bislang die Erhärtung der Cemente viel zu einseitig als eine blos chemische Erscheinung aufgefasst, ja diese geradezu mit der mechanischen gleichgestellt und den Vorgang schlechthin als eine Function dieser oder jener chemischen Verbindungen angenommen. Indem man diese Verbindung zu bestimmen suchte, glaubte man zur Erklärung der Erscheinung zu gelangen, ja einen mechanischen Vorgang durch eine chemische

*) Im Auszuge aus Hofmann's Ber. u. s. w. — Wir geben die bezüglichen Erörterungen, da dieselben noch nicht abgeschlossen, aber interessant sind, ausführlicher wieder.

Gleichung ausdrücken zu können. Der rein mechanische Vorgang, dass die Theilchen eines Cementmehls mit Wasser steinartigen Zusammenhang gewinnen, setzt andere Bedingungen voraus, von denen der chemische Process nur eine, allerdings sehr wesentliche, ist. Darum ist es keineswegs eine logische Nothwendigkeit, dass die Theilchen eines Cements zu Stein zusammenwachsen müssen, wenn in diesem Cemente ein chemischer Process, eine Bildung von dem oder jenem Silikate, oder Aluminate u. s. w., eine Bindung von Hydratwasser vor sich geht. Unzweifelhaft ist z. B. die wesentlichste Bedingung der Versteinerung des gemeinen Luftmörtels die Bildung von Calciumcarbonat, aber die Umwandlung von Calciumhydroxyd in Calciumcarbonat bedingt nicht immer eine Versteinerung. Nicht blos die Thatsache, dass es zu Stande kommt, sondern auch die Art, wie es zu Stande kommt, entscheidet. In Ermangelung zuverlässiger Mittel sind wir nicht im Stande, mit Bestimmtheit nachzuweisen, welche Verbindungen beim Brennen der Cemente entstehen, ob eine oder mehrere, ob Silikate und Aluminate neben einander, oder ob ein Silikat aus sämmtlichen Basen. Es ist vorerst nicht zu entscheiden, ob die Erhärtung von einer bestimmten Verbindung ausgeht und von welcher. Feststehende Bedingungen für das steinartige Erhärten der Kieselsäurecemente sind nur die folgenden: Dieselben müssen durch Brennen in Säure vollkommen aufschliessbar geworden sein; sie nehmen Wasser in chemischer Verbindung auf und geben etwas von ihrem Bestande an das Wasser ab, nämlich die Alkalien, eine unbeträchtliche Menge Kalk und eine noch geringere an Kieselerde. Bei den gypshaltigen Cementen und bei erhärtender Magnesia ist der Fall so einfach, dass er keine Verschiedenheit der chemischen Deutung zulässt, es liegt ausser der Aufnahme von Hydratwasser keine weitere Erscheinung vor. Die eigentliche Aufgabe zur Erforschung der Ursache des Erhärtens kann demnach nicht in der einseitigen Ermittelung des dabei obwaltenden chemischen Processes, sondern in dem Aufsuchen des Verhältnisses der gegenseitigen Abhängigkeit des chemischen und mechanischen Vorganges bestehen. Die Anwendung aller Mörtel ohne Ausnahme, nicht blos der hydraulischen, beruht auf der Entstehung eines zusammenhängenden Ganzen aus feinzertheiltem Materiale und dieses

Zusammenwachsen beruht wiederum auf dem Zusammenwirken eines chemischen und eines mechanischen Processes unter bestimmten Bedingungen. Vor der richtig gestellten Aufgabe fällt daher der Unterschied zwischen den verschiedenen Mörteln; sie muss, wenn sie genügend gelöst werden soll, alle gemeinschaftlich umfassen. Noch mehr, sie müsste sogar den Nachweiss liefern, warum in gewissen Fällen ein und derselbe chemische Process entgegengesetzte mechanische Wirkung haben kann, warum z. B. bei der Magnesia hydraulische Erhärtung, bei dem gewöhnlichen Kalk Zerfallen in äusserster Zertheilung eintritt. Knapp erkennt nun die Grundursache des Erhärtens und Festwerdens der Cemente in der durch Hydratisirung bewirkten Verkittung der einzelnen, dicht, in unmittelbarer Berührung nebeneinander liegenden Theilchen eines Wassermörtels. Die Härte und Festigkeit hängt von der des gebildeten Hydrates ab. Demnach ist Bedingung für die Güte eines Cementes die möglichst vollständige Berührung seiner Theilchen bei der Verkittung. Diese hängt wiederum ab von der Korngrösse, der Dichte (möglichst kleinen Raumerfüllung), der Vermeidung des „Treibens“ (Entfernung der Theilchen von einander durch gebildeten Wasserdampf) und von der Menge des zum Anmachen verwendeten Wassers.

Dass es keine die hydraulischen Eigenschaften darstellende chemische Formel gebe, hat Fr. Schott dadurch nachgewiesen, dass er erhebliche Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Portland-Cementes vornahm, ohne dessen Eigenschaften zu beeinträchtigen, ohne insbesondere die Erhärtungsfähigkeit zu schädigen. Man kann z. B. diesem Cemente unbeschadet $^{3}/_{4}$ seines Gehaltes an disponiblem Kalke entziehen. Ein nur aus Eisenoxyd, Kalk und Kieselsäure bestehender Cement erhärtet vortrefflich. Dass auch nicht die Bindung des Wassers (die Hydratisirung) als solche die Erhärtung bedinge, hat er durch folgenden Versuch nachgewiesen: Englischer Portlandcement wurde von den sandgroben Theilen durch Abschlämmen (mit Petroleumäther) befreit. Der zarte flockige Theil allein, mit einem grossen Ueberschusse von Wasser unter fleissigem Umschütteln 8 Tage stehen gelassen, so dass das Ganze einen losen Schlamm bildete, nahm 14,8 Proc. Wasser auf; derselbe Portlandcement, in einen Kuchen gegossen und 6 Monate unter Wasser aufbewahrt, nahm 20,4 Proc. auf. Auch dann war die Wasseraufnahme noch nicht beendigt, denn vollkommen erhärteter Portlandcement, feingerieben und mit Wasser angemacht, bindet nochmals ab und nimmt einige Festigkeit an, offenbar durch Blosslegung von Theilchen, zu denen das Wasser nicht hatte gelangen können. — Nicht ohne Einfluss ist aber die Menge des beim Anmachen verwandten Wassers. Die Härte wird durch zu reichlichen Zusatz verringert.

einmal weil das Wasser von den Bestandtheilen löst, und weil es ferner die eben erhartenden Theilchen fortschlammt. — Welche Bedeutung dem Grade der Zertheilung, der Korngrösse des Cementes, somit der Zerkleinerung zukomme, beweisst ein Versuch Schott's mit Cement, dessen Korngrösse der von mittelgrobem Sande entsprach. Derselbe gewann, mit Wasser angemacht, auch nach Monaten keinen nennenswerthen Zusammenhang, band aber, nachdem er feingerieben worden, sogleich ab und erlangte denselben Härtegrad wie der von vornherein mehlfein zerkleinerte. Bei grobem Korne sind der Berührungspunkte zu wenig, das Wasser wirkt nur sehr oberflachlich und dringt nicht in das Innere der groben Korner vor, die Zerkleinerung muss der Wirkung eine weite Strecke entgegenkommen. Aber auch hierbei giebt es eine Grenze, wie Versuche mit Cement aus Gyps und Kalk (gebrannt) zeigen. Mehlfein zerkleinert und mit viel Wasser angemacht, erhärtet solcher Cement anfangs, wird aber unter Quellen und Treiben zuletzt ganz weich. Allerdings, je feiner die Masse gepulvert wird, um so vollständiger hydratisirt sie sich; obenerwähnte Probe hatte 36 Proc Wasser gebunden. Mehlfeine Masse bildet aber ein lockeres Haufwerk, sie nimmt bei gleichem Gewichte den doppelten Raum ein gegen sandgrobe, das Wasser kann durch die weiten Poren bis ins Innere dringen. Die bereits verkittete Masse wird aber zuletzt durch das fort und fort hinzukommende Hydrat gesprengt, wenn dessen Bildung nicht durch rechtzeitige Entziehung des Wassers abgebrochen wird. Mehlfeine Proben vor dem Beginne des Treibens aus dem Wasser genommen, sind ebenso fest, wie die aus gröberem Korne; das Hydratwasser betragt aber auch in einem solchen Falle nur 19,5 Proc. Bei gröber gepulverter Masse bleiben die Dinge unter allen Umständen im Gleichgewichte, das Wasser dringt nicht bis ins Innerste der Körner vor, das in weit beschrankterem Maasse gebildete Hydrat findet eben noch Platz in den Zwischenraumen. Bei den mehlfeinen Massen findet nach hinreichend langem Aufenthalte im Wasser bedeutende, bei den sandgroben Massen geringe Ausdehnung statt. Dazu kommt, dass das Volumgewicht bei jenen nicht grosser ist als das mittlere des ursprünglichen Cements und des aufgenommenen Wassers; bei diesen ist es erheblich grösser. — Auch die Form der einzelnen Theilchen ist bedeutungsvoll, da sie die relative Raumerfüllung bedingt. Portlandcement, dessen Theilchen zackig, splitterig sind, nimmt einen nur fast halb so grossen Raum ein wie Romancement, dessen Körnchen kugelig geformt sind und erhärtert daher besser. — Ueber den Einfluss der Dichte auf den Grad der Erhartung geben die Schott'schen Versuche mit Cementen aus Gemengen von Gyps und Kalk ebenfalls Aufschluss. Solche Cemente, an sich nicht hydraulisch, erlangen diese Eigenschaft erst durch Glühen bei fast Weissgluth. Das Verhalten beruht aber nicht auf einem bestimmten Mengenverhältnisse, sondern es hängt ab von dem Grade der Sinterung bzgw. Schmelzung. Diese bewirkt eine Verdichtung der Masse und damit eine Verlangsamung der Bindung. Eine solche vermeidet daher die Entwickelung von soviel Warme als zur Bildung von Wasserdampf und damit zum „Treiben“ (Auseinander-

gehen der Theilchen, Lockern der Masse) erforderlich ist. Dass in der That die Dampfentwickelung die einzige Ursache des Treibens beim gewöhnlichen Kalke ist, zeigt folgender Versuch von Wolters: Ein Stück gebrannten Kalks, einem Strome von Wasserdampf ausgesetzt, verwandelt sich vollständig in Kalkhydrat ohne die geringste Erscheinung des Löschens, ohne zu zerfallen, ohne aufzugehen; keine äusserliche Veränderung ist bemerkbar. Mit der Einführung des fertig gebildeten Dampfes statt tropfbar flüssigen Wassers, ist eben jede Ursache des Sprengens der Theilchen weggefallen; ein Kalkstück bleibt ein zusammenhängendes Stück ohne Aenderung des Ansehens und der Form. — Verschiedene Gemenge von Gyps und Kalk zeigten nach dem Glühen hydraulische Eigenschaften; dieselben waren aber um so besser, je vollständiger die Sinterung bzgw. Schmelzung erfolgte, d. h. je dichter die Masse war. Weil sich ein Gemenge gleicher Moleküle von Kalk und Gyps in dieser Beziehung am geeignetsten erwies, so lieferte es auch den besten Cement. — Ueber den Einfluss eines mechanischen, der Ausdehnung entgegenwirkenden Widerstandes, unterrichtet folgender Versuch: Durch Eingiessen von mehlfeinem und somit, unter gewöhnlichen Verhältnissen schlecht erhärtendem, Cemente in Räume mit geschlossenen Wänden wird der Ausdehnung der Masse, oder, was dasselbe besagt, der Aufnahme von Hydratwasser eine Grenze gesetzt und man erhält Güsse von normaler Härte. Bei einer Probe mit solchem mehlfeinen Cemente fand man, nachdem sie sechs Wochen, in einen Messingring geschlagen, im Wasser gelegen hatte, 16,6 Proc. Wasser gebunden und sie hatte eine Dichte von 3,116 erlangt. Stampft man gewöhnlichen, fein zerriebenen, gebrannten Kalk, dessen energisches Treiben unter gewöhnlichen Verhältnissen bekannt ist, in ein verschliessbares, mit feinen Oeffnungen in der Wand versehenes Metallrohr und legt es unter Wasser, so verwandelt sich der Kalkstaub nach einigen Stunden in einen zusammenhängenden Stab aus Kalkhydrat von der Festigkeit der Schreibkreide, und zwar in Folge einer reinen hydraulischen Erhärtung. Das langsam eindringende Wasser, die ebenso rasch zerstreute als entwickelte Wärme, hindert das Treiben vollkommen; die sonst maskirten hydraulischen Eigenschaften des gebrannten Kalks enthüllen sich einfach. Wenn man gebrannten Kalk, statt ihn vorher zu löschen, ungelöscht mit dem Sandversatze mischt und zuletzt das Wasser zusetzt, so erhält man ein Gemenge, welches kein Maurer für Mörtel ansprechen wird. Der Kalk bildet dann keine zarte, rahmige Masse, er geht nicht auf, er löscht sich nicht nach dem gewöhnlichen Begriffe, das Gemenge bleibt kurz wie Sand und Wasser allein. Die Kalktheilchen, durch die Sandkörner isolirt und auseinandergehalten, lassen auch hier eine so rasche Zerstreuung der entwickelten Wärme zu, dass keine Dampfbildung im Inneren derselben erfolgt.

Nach Knapp hängt die normale Erhärtung eines Cementes überhaupt von folgenden 8 Bedingungen ab: 1) davon, dass überhaupt Wasser gebunden wird; 2) davon, dass dabei keine merkliche Wärme entwickelt wird, dass die

Erhärtung langsam vor sich geht; 3) von der Menge des Wassers, welches zu Hydrat gebunden wird; 4) von der Menge des beim Anmachen der gepulverten Masse verwendeten Wassers; 5) von dem Korne der gepulverten Masse; 6) von der Zeit der Einwirkung des Wassers; 7) von dem mechanischen, der Ausdehnung entgegenwirkenden, Widerstande; 8) von der Raumerfüllung und dem Volumgewichte.

Knapp zeigt wie die langsame und eingeschränkte Bindung des Portland-Cementes dem Treiben entgegenwirke und dadurch die Vortrefflichkeit desselben bedinge. — Die Erhärtung des Selenitmörtels erklärt er folgendermaassen: Bei dem Zusammenbringen von gebranntem Kalk mit Gypslösung erfolgt in erster Linie eine Niederschlagung des aufgelösten Gypses auf den Kalk. Diese Niederschlagung ist von gleicher Art wie die Niederschlagung von Farben auf spinnbare Fasern, von Gerbstoff auf das Gewebe der thierischen Haut, von Kalk in Zuckerlösung auf die Knochenkohle u. s. w., eine Wirkung der Flächenanziehung. Sie erfordert, um sich zu vollziehen, eine gewisse Zeit, einige Minuten, und kann daher nur bei Kalk zu Stande kommen, der sich langsam löscht und dadurch die erforderliche Zeit gewährt. Deswegen sind träge löschende, magere Kalke für den Scott'schen Mörtel gerade die geeigneten. Nachdem die Flächenanziehung gewirkt, sind alle Kalktheilchen mit einer äusserst dünnen, aber zusammenhängenden Schicht von Gyps überzogen, die unter den gegebenen Bedingungen, d. h. so lange ganz und gar unlöslich ist, als das Wasser aus dem vorhandenen Ueberschusse von Gyps mit diesem gesättigt bleibt. Der so entstandene Ueberzug von Gyps isolirt nun die einzelnen Kalktheilchen, er verlangsamt die Berührung mit dem Wasser und damit die Bindung desselben durch den Kalk in dem Grade, dass die Wärme sich nicht mehr in der gewöhnlichen Weise anhäufen kann. Es findet kein eigentliches Löschen, keine Dampfbildung mehr statt, oder ist doch bis auf schwache Andeutungen der Erscheinung erlahmt. Unter diesen Umständen kommt die hydraulische Eigenschaft des gebrannten Kalks zur Erscheinung, er bindet ab und geht in eine zusammenhängende Masse über, auch ohne alle Mitwirkung des Kohlendioxyds der Luft. Daraus erklärt sich, dass ein solcher, mit Gyps behandelter Kalk schneller fest wird. Sein eigentlicher Werth, die grössere Härte, die er erlangt, oder was dasselbe ist, seine Fähigkeit, ungleich mehr Sand zu binden als gewöhnlich gelöschter Kalk, ist der Ausfluss der ungleich grösseren Dichte. Je dichter das Kalkmaterial vor der Aufnahme von Kohlendioxyd, um so fester, härter und bindender ist auch das daraus hervorgehende Calciumcarbonat. Es besteht zwar kein Unterschied in der Dichte des auf die eine oder andere Art gelöschten Kalks an sich, wohl aber in der Dichte der Kalkmasse, die Poren eingerechnet. Mit Gyps behandelter Kalk behält beim Verarbeiten mit Wasser die Farbe, wie im gebrannten Zustande, er besitzt nicht den äussersten Grad der Zertheilung, um eine weisse Milch zu bilden. Aber seine Zertheilung ist noch hin-

reichend, um ihn völlig gleichmässig mit einem starken Zusatze von Sand mischen zu können, und dabei ist er nahezu 2—5 mal dichter in der Masse als der unendlich zertheilte, in gewöhnlicher Weise gelöschte Kalk. Der erstere verkittet die Sandkörner sofort auf dem Wege der hydraulischen Bindung und bildet durch die darauf folgende Anziehung des Kohlendioxyds einen ungleich härteren und festeren Körper. Der gewöhnlich gelöschte Kalk liegt locker und sperrig zwischen den Sandtheilen und bindet erst nach dem mit dem allmählichen Austrocknen erfolgenden Anziehen von Kohlendioxyd. Wie Wolters nachgewiesen hat, erfolgt diese Anziehung erst in den letzten Stadien der Austrocknung und ist bei frischem, nassen Mörtel so gut wie Null. — Die Wirksamkeit des Scott'schen Cementes beruht auf der grossen Dichte desselben (das spec. Gew. des Scott'schen Cementes ist 3,307, das des Portland-Cementes 3,2).

Verwendung. Man benutzt die hydraulischen Mörtel 1), ihrer Wasserbeständigkeit halber, zur Verbindung der Bausteine bei Wasserbauten, ausserdem bei Hochbauten zum Schutze gegen Grundfeuchtigkeit (infolge ihrer geringen Durchlässigkeit), ferner für stark belastete Theile in Rücksicht auf die ungleich grössere Festigkeit der hydraulischen Mörtel; aus den gleichen Gründen verwendet man sie mit Vorliebe für Verputz. Die Anwendung der reinen Cemente für Luftbauten ist durchaus unvernünftig; für Wasserbauten ist sie selten erforderlich. Im Allgemeinen versetzt man die Cemente mit Sand (1—5 Th.). Da die Leistung im geraden Verhältnisse zur feinen Zertheilung des Bindemittels steht (s. o.), so ist eine feine Körnung für die Cemente anzustreben. Der Sand muss möglichst rein, d. i. frei von erdigen und lehmigen Bestandtheilen sein. Die mit dem hydraulischen Mörtel zu verbindenden Steine sollen eine reine Oberfläche haben und zuvor benetzt sein, damit der Mörtel durch Absorption des Wassers (bei Backsteinen insbesondere) nicht sofort erstarre, wodurch die Verbindung mit dem Steine beeinträchtigt werden würde. — Die Anwendung von Meerwasser erschwert die Erhärtung eines guten hydraulischen Mörtels nicht; geringe Wassermörtel werden durch dasselbe indessen leicht zerstört (in Folge des Gehaltes an Alkalichlorid und Magnesiumsalzen). Man verwendet für Meeresbauten vorzugsweise: Puzzolan-Mörtel, Portland-Cement-Mörtel und Mörtel aus Chaux du Theil. — 2) Hydraulische Mörtel werden ferner verwendet zur Herstellung von Beton oder Concret, einem Gemenge von hydraulischem Kalke (1 Th.) und zerschlagenen Steinen, Kohlenasche, Schlacken, Kies u. s. w. (2 Th.), welches unter Wasseraufnahme zu einem Ganzen erhärtet und daher an feuchten Plätzen als Mauerwerk verwendbar ist. (Aschestampfbau). 3) Wird Cement angewandt zur Darstellung künstlicher Bausteine, Ornamente, wasserdichter Behälter, Krystallisirgefässe, Rinnen, Haustreppen u. a. (2 Vol. Cementpulver,

1 Vol. trockenen Sand, $^1/_8$ Vol. Wasser). S. a. S. 89 „Wirthschaftliches“.

Rohstoff. Für die Darstellung von *hydraulischen Mörteln aus Aetzkalk und aus, durch die Natur aufgeschlossenen, Silikaten* (natürlichen Cementen, Puzzollanen): Aetzkalk und Puzzollanen (Puzzollanerde, Santorinerde, Trass u. a., s. u.). — Für die Darstellung von *hydraulischen Kalken einschliesslich des sogen. Romancements:* Kalkmergel d. s. Kalkgesteine, welche eine zur Cementbildung geeignete Beimischung von Thon (Kieselsäure) enthalten. Dahin gehören auch die im Septarienthon auftretenden Kalkmergelnieren [galets de Boulogne, nodules of clay. Sheppey stones (Parker's Roman-Cement)]. — Für die Darstellung von *Portland-Cement:* gewöhnliche Kalksteine, Kreide, Kalkmergel, Wiesenkalk und kieselsäurereiche Thone (mit durchschnittlich 50—60 Proc. Kieselsäure, 18—20 Proc. Thonerde, 8 Proc. Eisen, 3 Proc. Alkalien u. s. w.) s. u. Die Rohstoffe zur Cement-Fabrikation sind viel verbreiteter, als man früher, wo man sich an Kreide und Septarienthon gebunden glaubte, annahm.

Fabrikation. Die Darstellung von *hydraulischem Mörtel aus Puzzolanen* besteht einfach in dem möglichst innigen Mischen dieser fein gemahlenen natürlichen Cemente mit gelöschtem Kalk (Kalkbrei oder Staubhydrat) und Sand. — Die *hydraulischen Kalke (Roman-Cement)* erzeugt man durch Glühen (Brennen) bis zur Austreibung des Kohlendioxyds, jedoch nicht bis zur Sinterung und durch Feinmahlen des gebrannten Gutes. — In der *Portland-Cement*-Fabrikation werden die Rohstoffe im richtigen (sehr eng begrenzten) Verhältnisse auf das sorgfältigste gemischt (Schlemmen oder Zusammen-Mahlen oder Sieben) und bei sehr hoher Temperatur, die vollständige Sinterung bewirken muss, gebrannt. — Da die Festigkeit der Mörtel von der Dichte abhängig ist, so giebt im Allgemeinen stärker gebrannter Cement (Portland-Cement) auch einen stärker erhärtenden Mörtel als schwächer gebrannter Cement (Roman-Cement).

Aufsicht. (S. a. S. 110 bei „Portlandcement“). **Rohstoff.** Die Hydraulicität eines *Kalkgesteins (Mergels)* ermittelt man durch Zersetzen desselben mit Salzsäure in der Siedhitze und Ausfällen der „Hydraulefactoren“ (Kieselsäure,

Thonerde, Eisen) durch Ammoniak. (Rest-Bestimmung.) — Ein etwaiger Sandgehalt kann leicht in einer grösseren Menge nach dem Zersetzen mittelst Salzsäure durch Abschlämmen abgeschieden und bestimmt werden.

Erzeugniss. Da alle werthvollen Eigenschaften der hydraulischen Mörtel in der Festigkeit derselben zum Ausdruck kommen, so hat man sich in neuester Zeit ziemlich allgemein dahin geeinigt, die Güte der Cemente an Festigkeits-Proben, die nach gleicher Methode angefertigt und auf gleichen Apparaten geprüft sind, zu ermessen. Obwohl es in der Praxis vorzugsweise auf die Druckfestigkeit der Mörtel und Cemente ankommt, so hat man doch, insbesondere für die Kontrole der Waare, wegen der Kostspieligkeit der für diese Prüfung erforderlichen Apparate und wegen der schwierigeren Ausführbarkeit von Druckproben von der Prüfung auf rückwirkende Festigkeit meist Abstand genommen und die weit leichter ausführbare Prüfung der Zugfestigkeit gewählt, um so mehr als diese Festigkeit in einem mit Sicherheit festgestellten Verhältnisse zur Druckfestigkeit steht. Man prüft den reinen Cement und eine Mischung aus 1 Gewth. Cement und 3 Gewth. Sand. Da das Korn des Sandes für das Ergebniss der Festigkeit vom allergrössten Einflusse ist (es treten infolge verschiedener Korngrössen des Sandes Differenzen von 50—100 Proc. ein), so ist man übereingekommen, einen möglichst gleichkörnigen Kiessand (derselbe giebt ausserordentlich hohe Werthe) mit einem Korn von 0,2—0,3 mm Durchmesser anzuwenden.

Bei der Prüfung auf *Druckfestigkeit*, welche mittelst einer hydraulischen Presse an Probekörpern von würfelförmiger Gestalt ausgeführt wird, soll nach einer Erhärtung von 28 Tagen (1 Tag an der Luft, 27 im Wasser, unmittelbar aus dem Wasser geprüft) 1) Portland-Cement-Mörtel aus 1 Volumth. Cement und 3 Volumth. Sand folgende Minimal-Festigkeit (Bauschinger, Funk und Hartwig) aufweisen: Qualität I 150 kg pro qcm (90 kg für rasch bindenden Cement), Qualität II 110 kg pro qcm (75 kg für rasch bindenden Cement). Qualität III 75 kg pro qcm (50 kg für rasch bindenden Cement). 2) Roman-Cement-Mörtel in demselben Mischungsverhältniss u. s. w. Qualität I 10 kg pro qcm. Qualität II 5 kg

pro qcm — Bei der Prüfung auf *Zugfestigkeit* im Verhältnisse von 1 : 3 wird als Minimalfestigkeit verlangt: nach 7 Tagen Erhärtung (1 Tag in der Luft, 6 Tage unter Wasser, unmittelbar aus dem Wasser geprüft) 6 kg pro qcm für Portland-Cement-Mörtel, 2 kg pro qcm für Roman-Cement-Mörtel: nach 28 Tagen Erhärtung 10 kg pro qcm für Portland-Cement-Mörtel, 3 kg pro qcm für Roman-Cement-Mörtel; für reine Cementmörtel: nach 7 Tagen 25 kg für Portland-Cement, 8 kg für Roman-Cement, nach 28 Tagen 35 kg für Portland-Cement, 12 kg für Roman-Cement. Die Ermittelung der Zugfestigkeit geschieht am besten mittelst der von Frühling, Michaelis und Comp. construirten Zerreissungs-Maschine (Doppelhebelsystem) und der dazu gehörigen Form (Fahnehjelm). — Die *Wasserdichtigkeit* bzgw. *Durchlässigkeit* der Cementmörtel untersucht man am besten mit dem in neuester Zeit von Michaelis angegebenen Apparate. In einen tubulirten Cylinder wird mittelst Kautschukring die Mörtelplatte (20 qcm Fläche, 1 cm stark) dicht eingeschoben, der Raum über der Probe mit Wasser gefüllt und durch einen, mit einer graduirten Burette versehenen Verschluss abgeschlossen. Aus dem Raume unter der Mörtelplatte wird die Luft fortgesogen (Wasserstrahl- oder Handluftpumpe); für gleichen Druck während der Beobachtungsdauer ist Sorge zu tragen. Man wendet zweckmässig einen Druck von 700 mm Quecksilbersäule an. Das pro Zeiteinheit durchgelassene Wasser wird an der Burette direkt abgelesen. — Auf *Volumbeständigkeit* wird Cement geprüft, indem man auf Glas ausgegossene Kuchen (mit 30—50 Gewth. Wasser auf 100 Cement angemacht), welche etwa 1 cm dick sind und nach den Rändern dünn auslaufen, nach dem Abbinden mit der Platte unter Wasser versenkt. Diese Kuchen dürfen auch innerhalb längerer Beobachtungszeit keinerlei Verkrümmung oder Kantenrisse zeigen; andernfalls hat man es mit „treibendem" Cemente zu thun. — Die *Bindezeit* ersieht man an eben diesen Kuchen. Je mehr und je kälteres (auch je härteres) Wasser angewendet wird, desto langsamer bindet der Cement und wird, was für die Beurtheilung seines Werthes wichtig ist (S. 94), um so fester. Man erachtet den Cement als „abgebunden", wenn er einem mässigen Fingerdrucke widersteht. — Die *Fehler* der Cemente (aus der Fabrikation oder durch Verfälschung, oder zu langes Lagern entstanden) bewirken insgesammt eine Beeinträchtigung der Festigkeit; es können deshalb alle auf die Ermittelung dieser Fehler gerichteten, früher angegebenen Proben durch die Festigkeitsprüfung ersetzt werden.

Puzzolane.

Erzeugniss. Puzzolane (s. Rohstoff). — Nach der Puzzolanerde (von Puteoli bei Neapel), der bereits von den Römern zuerst für Wassermörtel verwendeten vulkanischen Asche, werden alle Silikatgesteine, welche „verbindungsfähige" Kieselsäure (mit Kalilauge ausziehbar) enthalten, Puzzolane genannt. Dies gilt auch für andere Gesteine gleichen Ursprungs, wie Tuffstein (Trass), Santorinerde und ähnliche). Man hat natürliche (die bereits erwähnten) und künstliche Puzzolane zu unterscheiden. Zu letzteren gehören schwach gebrannte Thone, Aschen, Hochofenschlacken, Alkalisilikate u. s. m. — *Verwendung.* S. allgem. Thl. d. Abschn. Beim Gebrauch werden die feingemahlenen Puzzolane mit frischgelöschtem Kalke (möglichst fein zertheiltem) mit oder ohne Sandzusatz zu einem steifen Mörtelbrei gemischt.

Rohstoff. **a. Natürliche Puzzolanen.** 1) *Puzzolanerde.* Eine braune, graue, rostfarbene oder rothe, erdige, zerreibliche Masse vulkanischen Ursprungs, welche Bimsstein und Gesteinstrümmer (Capilli) einschliesst; sie findet sich bei Neapel, bei Rom (Civita Vecchia), ferner in Frankreich (Auvergne). Zusammensetzung s. Tabelle S. 103. — 2) *Trass*, (vom Holländischen Tyrass = Kitt) der gemahlene Duckoder Tuffstein aus dem vulkanischen Gebiete der Eifel. Dieses Gestein zeigt im Allgemeinen ein festeres Gefüge als die italienische Puzzolanerde, der es in der chemischen Zusammensetzung und im Verhalten durchaus ähnlich ist. Farbe grau, braun, gelb- und rothbraun. Besonders geschätzt ist der Brohler und Andernacher Stein. Um Verfälschungen mit Asche und „wildem" Trass vorzubeugen, bezieht man den Tuffstein und nimmt die Vermahlung (Kollergänge, Mahlgänge) am Verwendungsorte vor. Zusammensetzung siehe Tabelle S. 103. — 3) *Santorinerde*, eine hellgraue, lockere, erdige Masse, welche auf der Santorin-Insel-Gruppe durch vulkanische Eruptionen abgelagert ist; dieselbe ist der Puzzolanerde und dem Trass gegenüber weit reicher an Bimstein (daher auch kieselsäurereicher) und gibt deshalb einen weit weniger dichten, an der Luft leichter zersetzbaren Mörtel ab, der ausschliesslich zu Wassermörtel Verwendung finden sollte. Zusammensetzung siehe Tabelle S. 103. — Puzzolanerde Trass- und Santorin-

Zusammensetzung der natürlichen Puzzolanen. (Bausch-Analysen.)

	Puzzolanerde von Rom, von Neapel (Vesuv)								Trass vom Rhein						Santorinerde					
	Berthier	Michaelis	Rivot	Vicat	Vicat	Vicat	Elsner	Elsner	Berthier	Elsner	Rivot	Vicat	Vohl	Bley	Elsner	Heider	Montant	Feichtinger	Michaelis	Michaelis
Kieselsaure	44,5	46,43	52,2	46,5	46,0	44,5	59,14	59,81	57,00	48,94	57,50	46,45	53,07	54,90	68,50	64,34	66,80	69,77	64,09	65,43
Thonerde	15,0	18,46	17,8	10,5	16,5	15,5	21,28	16,35	16,00	18,93	10,10	20,72	18,28	8,72	13,31	10,88	13,17	13,72	15,10	15,01
Eisenoxyd	12,0	10,18	6,8	29,5	15,5	12,5	4,76	4,56	5,00	12,34	3,90	5,59	4,45	14,80	5,50	6,44	5,24	4,31	4,21	5,93
Kalkerde	8,8	9,82	9,2	10,0	10,0	9,5	1,90	1,58	2,60	5,41	7,20	2,33	1,24	1,67	2,86	3,62	4,03	2,98	4,21	2,84
Magnesia	4,7	4,26	0,9	--	3,0	4,4	--	—	1,00	2,42	1,10	1,00	1,31	0,98	0,73	2,77	0,83	1,29	1,68	1,06
Kali	1,1	1,86	2,6	—	–		4,37	14,16	7,00	0,37	6,4		4,17	–	3,13	4,83	7,32	2,83		2,94
Natron	4,1	3,26		—	—	—	7,24	1,28	1,00	3,56			3,73	9,41	4,71	6,05		4,22	-	4,67
Wasser	9,2	5,84		2,5	3,0	3,3	—	—	9,60	7,65	—	15,55	12,70	9,51		—	—	4,06	--	
Org. Subst.	—	-	10,2	—	–	—	—	—	—	—	—		—	–	1,76	1,50	1,50	—	–	4,29
Verlust	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—		–	—		—	—	—	—	

Es war üblich, die Zersetzbarkeit der Puzzolane durch Salzsäure festzustellen, derart, dass man den in Salzsäure loslichen und unlöslichen Antheil getrennt analysirte; da auf diese Weise ein maassgebender Einblick in den hydraulischen Werth aber durchaus nicht gewonnen wird, dieser vielmehr lediglich von dem, mittelst Kalilauge ausziehbaren Antheil Kieselsaure abhangt, die Concentration der angewendeten Salzsaure ausserdem das Resultat wesentlich beeinflusst, so ist hier auf diese Untersuchungsmethode keine Rücksicht genommen worden (W. Michaelis).

erde führen mit dem Magnet ausziehbares, fein eingesprengtes Titaneisen. Durch Salzsäure und Schwefelsäure sind diese Silikate grossentheils zersetzbar, die Santorinerde, ihrer saureren Natur entsprechend, am wenigsten.

b. Künstliche Puzzolanen. Fast *sämmtliche Thone* geben entwässert brauchbare Puzzolanen ab; ferner Hochofenschlacken, Asche von Kohlen, Wasserglas, Infusorienerde, überhaupt Körper, welche darin übereinstimmen, dass sie s. g. verbindungsfähige Kieselsäure enthalten.

Fabrikation. Die *natürlichen Puzzolanen* werden fein gemahlen (auf Brechwerken, Kollergängen und Mahlmühlen) und mit Aetzkalk, Kalkhydrat (Staubhydrat oder Kalkbrei) allein, oder unter Zusatz von Sand angemacht, verwendet. Auf 1–2 Th. Puzzolane nimmt man 1 Th. Kalk und 1–2 Th. Sand. Bei Santorinerde ist ein gebräuchliches Mischungsverhältniss: 7 Santorinerde, 2 Kalkbrei, 7–9 Sand und Kies.

Die *künstlichen Puzzolanen* werden vor dem Mahlen bei Dunkelroth geglüht; bei höherer Temperatur gebrannt, werden die Thone langsamer wirkend.

Aufsicht s. allgem. Theil des Abschn.

Hydraulische Kalke, einschliesslich des Roman-Cements.

Erzeugniss. Hydraulische Kalke, bezw. Romancement. Weisse, lockere, röthliche, gelb- bis dunkelbraune Pulver von sehr verschiedenem hydraulischen Werthe. Vicat theilt dieselben nach dem Thongehalte ein in: 1) schwach hydraulische Kalke (bis 15 Proc. Thon), welche gebrannt mit Wasser noch ziemlich stark an Volum zunehmen (gedeihen), erst nach längerer Zeit (einigen Wochen) fest werden und dem Wasser erst nach ziemlich langer Zeit widerstehen. 2) gewöhnliche hydraulische Kalke (bis 25 Proc. Thon), welche nach dem Brennen nur noch wenig ihr Volumen vermehren, nach einigen Tagen fest werden und innerhalb Jahresfrist (meist aber weit früher) vollkommen erhärtet sind und dann vom Wasser kaum mehr angegriffen werden. 3) stark hydraulische Kalke (30 Proc. Thon), welche nach kurzer Zeit fest werden, mit Wasser angemacht, ihr Volumen so gut wie nicht verändern und im Laufe weniger Monate in Luft und Wasser Steinhärte erlangen. Michaelis schliesst sich

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kalkerde	83,36	84,10	83,56	81,44	79,09	75,06	75,30	84,22
Magnesia	1,59	—	—	3,11	—	3,17	2,91	—
Thonerde	15,05	5,56	16,42	—	11,60	21,77	—	4,56
Eisenoxyd		3,74		7,08	0,96	—	2,69	0,95
Mangan		—		—	0,74	—	—	—
Kieselsäure		6,52		8,36	7,60	—	19,09	7,23
Sand und Thon		—		—	—	—	—	3,04

B. Gewöhnliche hydraulische Kalke (gebrannt).

	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Kalkerde	70,54	68,19	65,73	68,56	56,01	72,00	71,13	77,29	71,99	78,40	74,83	74,90
Magnesia	1,12	2,66	7,25	2,09	9,28	1,67	1,87	—	0,51	3,93	—	0,24
Thonerde	1,57	5,73	4,25	5,84	8,88	5,67	3,16	3,20	3,89	3,67	6,34	6,89
Eisenoxyd	—	3,29	8,52	6,32	6,18		4,00	—	—	3,00	1,67	
Mangan	—	1,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure	26,72	18,47	11,95	17,18	17,75	20,67	16,83	19,50	23,61	11,00	17,14	16,73
Sand und Thon	—	—	—	—	—	—	3,00	—	—	—	—	—

C. Stark hydraulische Kalke [Roman-Cemente] (gebrannt).

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Kalkerde	58,88	55,65	43,73	48,63	49,56	58,80	50,44	55,69	46,36	41,36	54,12	59,88	55,95	49,20	44,46
Magnesia	2,25	1,59	0,40	0,62	0,73	0,73	2,71	1,12	3,93	4,73	2,17	0,96	2,88	4,75	2,92
Thonerde	7,24	7,47	3,14	8,35	5,23	8,83	46,85	8,88	5,01	9,65	10,29	5,28	9,45	7,69	11,72
Eisenoxyd	7,97	9,05	9,66	11,77	9,35	5,92		12,47	11,74	18,86	4,62	2,73	3,95	3,20	4,61
Mangan	—	—	—	—	—	—		—	—	—	0,50	—	—	1,38	—
Kali	—	1,51	0,48	0,41	0,50	0,82		—	1,29	1,13	0,89	1,18	1,97	1,30	1,90
Natron	—		0,68	0,67	0,46	1,22		—	0,29	0,28					
Kieselsäure	23,66	25,27	39,90	29,50	34,67	23,67		21,82	31,36	24,41	25,25	30,00	20,90	24,95	26,66
Gyps	—	—	—	—	—	—		—	—	—	2,10	—	3,43	4,00	4,19
Sand und Thon	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	2,47	3,54	3,58

1 Gryphiten Kalk von Digna (Jura), Berthier. 2. Omberg's Kalk, G. E. Pasch. 3. Kalksteinknollen von …ala, G. E. Pasch. 4. Kalkstein von Holkin Mountain bei Holywell in Flintshire, Muspratt. 5 Fäl…n's Kalk, G. E. Pasch. 6. Kalkstein von Nismes, Berthier. 7. Kalkstein von Holkin Mountain etc., …pratt. 8. Kalk von Grenoble (Isère), Vicat. 9. Mergel von Senonches (Eure-et-Loire), Collet Desco… 10. Secundärer Kalk von Metz, Berthier. 11. Kalk von Horb (Württemberg), Knauss. 12. Cement… von Hausbergen bei Minden, Muspratt. 13. Kalk von Horb, Knauss. 14. Kalk von Plassac (Gironde), … 15. Kalk von Pavlers (Indre-et-Loire), Vicat. 16. Kalk von Sassenage (Isère), Vicat. 17. Kalk von … (Maine-et-Loire), Vicat. 18. Kalk von d'Emondeville (Manche), Vicat. 19. Kalk von Fécamp, … 20. Kalk von Mancellière (Eure-et-Loire). 21. Cement von Hausbergen bei Minden, Muspratt. … Romancement aus London-clay-Nieren. 23—25 Bayrischer Mergel, Feichtinger. 26. Perlmooser … Feichtinger. 27. Pouilly-Cement, Vicat. 28. Vassy-Cement, Vicat. 29. Harwich-Cement, Knauss. … Sheppey-Cement, Knauss. 31. Lüdenscheider Spiel… Cement, Lattermann. 32. Kalk von … Mountain etc., Muspratt. 33. Grenobler Cement, Michaelis. 34. Staudacher-Cement … …heimer (Friedrichsfeld) Cement, Michaelis.

dieser Eintheilung an, rechnet aber zu den stark hydraulischen Kalken ausserdem noch die sogenannten „Roman-Cemente" (mit 40—50 Proc. Thon), welche die besten hydraulischen Kalke (daher auch der Name, ein Attribut der Güte) darstellen. — Die hydraulischen Kalke sind bis zur Austreibung der Kohlensäure, aber nicht bis zur Sinterung geglüht. — Zusammensetzung der hydraulischen Kalke nach Michaelis s. Tab. S. 105.

Rohstoff. Kalkmergel, welche im ungebrannten Zustande auf 100 Th. Calciumcarbonat, 20 bis 50 Th. thonigen Beischluss führen; zu den besten gehören u. a. der Londonclay (Parker's Roman-Cement), die Galets de Boulogne, der Stein von Vassy, von Pouilly und von der Porte de France, der Staudacher und Perlmooser Mergel, der Kalk von Theil. Die Zusammensetzung (nach Michaelis) zeigt folgende Tabelle:

	Londonclay	Kalkstein von Vassy	Kalkstein von Pouilly	Mergel von Perlmoos	Kalkstein von Cassel	Kalk von Theil
Kalkerde	37,33	35,73	32,03	39,56	25,43	46,50
Magnesia	0,72	0,72	1,71	0,50	17,10	—
Thonerde	5,01	5,70	29,30 (Thonerde bis Kieselsäure)	5,94	2,92	0,70
Eisenoxyd	6,28	7,20		3,98	3,27	0,80
Kali	1,01 (Kali und Natron)	—		0,55	—	
Natron				0,82	—	--
Kieselsäure	16,96	14,00		15,92	11,04	14,30
Kohlensäure	32,61	33,25	29,55	31,60	39,06	36,54
Wasser u. s. w.	—	—	7,40	0,79	0,82	1,16

Fabrikation. Die Kalkmergel werden durch Glühen bis zur Austreibung der Kohlensäure aufgeschlossen, d. h. es wird das in ihnen enthaltene Aluminiumsilikat mehr oder weniger vollständig in den durch Säuren und Alkalien zersetzbaren Zustand übergeführt. Eine wie hohe Temperatur anzuwenden ist, wird für jedes Material durch praktische Versuche ermittelt; keinenfalls darf Sinterung eintreten. Die gut gebrannten Stücke sind leicht, ungahre machen sich durch ihr Gewicht kenntlich. Je nach dem Silikat-Gehalt werden die gebrannten hydraulischen Kalke entweder gelöscht (die schwach hydrau-

lischen Chaux du Theil, Beckumer Wasserkalk) und als hydratisirtes Pulver verwendet, oder aber wie Gyps gemahlen in den Handel gebracht. Das Brennen findet in Casseler-, Schacht- und in Ringöfen statt. Das gebrannte Material muss vor Feuchtigkeit gut geschützt, schnell vermahlen (Pochwerke, Walzenmühlen, Mahlgänge) und gut verpackt werden.

Aufsicht, s. allgem. Th. d. Abschn.

Portland-Cement.

Allgemeines, s. a. allgem. Th. d. Abschn **Geschichte, Statistik.** Die Fabrikation von Portland-Cement, 1824 Joseph Aspdin in Leeds patentirt, wurde durch Pasley in England, durch Vicat in Frankreich, durch Bleibtreu in Deutschland eingebürgert. Hier erzeugen zur Zeit einige vierzig Fabriken, mit etwa 8000 Arbeitern, ungefähr 2 Millionen t, unter Anwendung von 5000 Pferdekräften, 100 000 t Coks und 75 000 t Steinkohle oder deren Aequivalent.

Erzeugniss. Portland-Cement. Derselbe stellt ein, sich scharf anfühlendes, zackig splittriges, graues, schweres Pulver, meist mit einem Stich in's Grüne, oder auch in's Blaue und Braune dar, welches mit Wasser angemacht, zu einer grauen Steinmasse von der Härte und Festigkeit dichter Kalksteine erhärtet. Dieser Eigenschaften halber legte Aspdin demselben den Namen „Portland-Cement" bei; er wollte damit ein, dem als Baustein hochgeschätzten Portlandstone ebenbürtiges, Material bezeichnen. Portland-Cement kann rasch und langsam bindend sein; letztere Eigenschaft unterscheidet ihn vortheilhaft von den römischen Cementen, weil mit derselben, im Verein mit seiner grossen Dichte (Eigengewicht = 3,1—3,3), die Bildung eines weit vorzüglicheren Mörtels Hand in Hand geht. Portland-Cement ist im Gegensatz zu den hydraulischen Kalken und römischen Cementen bis zur Sinterung gebrannt und infolge seiner fast glasigen Beschaffenheit den Atmosphärilien weit weniger zugänglich und somit weit weniger dem Verderben durch Abstehen ausgesetzt. — Raschbindende Portland-Cemente nähern sich in ihrem ganzen Verhalten den römischen Cementen. — S. a. S. 110 bei Aufsicht.

Rohstoff. 1) Kalkgestein in seinen verschiedensten Vorkommnissen, insbesondere Kreide, Muschelkalk, Jurakalk, Pläner- und Wiesenkalk oder Mergel. 2) Thone der Tertiärformation oder jüngeren Ursprungs, mit einem durchschnittlichen Gehalte von 50—60 Proc. Kieselsäure, 18 bis 20 Proc. Thonerde, 8 Proc. Eisen, 3 Proc. Alkalien u. s. w.

Michaelis giebt die *Zusammensetzung* einiger bewahrter Cementthone, im kohlensäure- und wasserfreien Zustande gedacht, an zu.

		1	2	3	4	5	6
Kieselsäure	=	60,06	59,25	60,00	62,48	68,45	59,60
Thonerde	=	17,79	23,12	22,22	20,00	11,64	16,81
Eisenoxyd	=	7,08	8,58	8,99	7,33	14,80	6,52
Kalk	=	9,92	—	4,18	6,30	0,73	5,00
Magnesia	=	1,89	2,80	1,60	1,16	—	2,41
Kali	=	2,50	1,87	1,49	1,74	1,90	3,03
Natron	=	0,73	1,60	0,72	0,37	2,10	0,92
Calciumsulfat	=	0,60	2,73	0,89	0,60	—	5,71

1) Thon von der Elbe. 2) Thon aus Vorpommern. 3) Thon vom Oberharz. 4) Thon aus der Mark Brandenburg. 5) Medway-Thon. 6) Thon der Burham-Company.

Fabrikation. Uebersicht. Die beiden Materialien werden in solchem Verhältnisse *zusammengemischt*, dass sich nachher in der gebrannten Masse 32—35 Proc. (je nach der Natur der Rohstoffe) mit Ammoniak fällbare Bestandtheile (Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd) befinden. Es ist eine möglichst innige mechanische Mischung anzustreben; dieselbe wird am vollkommensten durch Mischung auf nassem Wege (Schlämm-Verfahren) erreicht, kann aber auch auf trocknem Wege durch Zusammenmahlen bewirkt werden. Je höher der Kalkgehalt innerhalb der zulässigen Grenzen gehalten wird, einen desto vorzüglicheren Cement erhält man unter sonst gleichen Umständen. — Die zu regelrechten Backsteinen (oder diesen ähnlichen Ballen) *geformte* Mischung wird nach dem *Trocknen gebrannt* und zwar bei einer so hohen Temperatur (Weissgluth), dass Sinterung eintritt und die gebrannte Masse vollkommen gefrittet erscheint. Bei Rothgluth, nach etwa 1 Stunde, ist das Calemmcarbonat zerlegt. Die Masse sieht hellgelbbraun aus und verhalt sich wie Aetzkalk (erhitzt sich mit Wasser stark und zerfällt). In dem Maasse als die Masse dunkelbraun wird, findet die Aufschliessung des Aluminiumsilikates statt. Die Masse erhitzt sich, mit Wasser angemacht, weniger und erhärtet besser. Ist die Aufschliessung vollendet, so sieht das Produkt bei Weissgluth bimssteinartig grau, mit einem Stich ins Grune (von Schwefeleisen) aus. Sie erhitzt sich nun fast gar nicht mehr mit Wasser, sondern wird mit diesem steinhart. Bei fortschreitender Erhitzung wird die Masse blaugrau und sehr dicht, bis sie zuletzt schmilzt und obsidianartig wird. Sie ist dann unbrauchbar. Man muss deshalb die Bildung gelbgrauer (unvollendeter) und blaugrauer (verglaster) Stücke vermeiden und vielmehr die von bimssteinartiger, grüngrauer Masse erstreben. Gute Waare zerfällt auch nicht nach dem Brennen, während dieses bei zu stark gebrannter und auch bei solcher gaargebrannter stattfindet, welche zuviel Thon enthielt. Erhöhter Kalk-

beziehungsweise Alkalizusatz erleichtert den normalen Verlauf. Auch sehr langandauernde Erhitzung normaler Mischungen bewirkt ein Zerfallen und damit eine Beeinträchtigung der Güte. Wenn viel Kieselsäureanhydrid vorhanden ist, darf nicht zu viel Hitze gegeben werden, weil sonst Schmelzung eintritt. Plastischer Thon (sandfrei) muss stark aber kurz gebrannt werden, zu langes Brennen erzeugt auch hier Schmelzung (Bildung von Ofensauen).

Ausführung. Die Zerkleinerung geschieht bei weichen Rohstoffen, Kreide und Mergel zugleich mit dem Mischen durch Verarbeitung auf nassem Wege in Schlammwerken (englische Schlammwerke oder Schlagwerke), bei härteren Kreidesorten unter Zuhilfenahme von Nasskollergängen und Nassmahlgängen; bei harten Rohstoffen (nach voraufgegangenem Trocknen) mittelst Brechwerken, Kollergängen (unzweckmässig), Walzwerken und Mahlgängen. Steinbrecher nach Blake's System und die Mörsermühle nach Fidèle Motte haben sich für die erste Zerkleinerung am meisten bewährt. Die Erzeugung eines feinen Mehls geschieht überall auf Mahlgängen. — Die Mischung wird meist dadurch bewirkt, dass die Rohstoffe von vornherein in den geeigneten Verhältnissen miteinander vermengt, dem Zerkleinerungsprozesse unterworfen werden. Ein nachträgliches Vermischen durch Mischschnecken u. s. w. ist insbesondere dann noch anzuempfehlen, wenn durch Siebwerke die Feinheit der Mahlgüter innerhalb bestimmter Grenzen sicher gestellt wird. — Die geschlämmte Mischung wird in grosse Absitzbassins geleitet und nach Ablassen des nach einiger Ruhe abgeschiedenen Wassers und nach darauf folgender, hinreichender Trocknung (streichrechte Masse) ausgehoben, und entweder direkt in dünnen Lagen (10—15 cm hoch, zumeist auf Darren) getrocknet, oder zunächst zu Backsteinen geformt und dann an der Luft (in Gerüsten oder auf Darren, Trockenöfen) getrocknet. Zu diesem Zwecke setzt man die Schachtöfen, in denen der Cement gebrannt wird, und die Cokeöfen, worin der zum Brennen erforderliche Coke bereitet wird, mit Darren in Verbindung, welche man durch die abziehenden Feuerungen heizt. — Zum Brennen werden vorzugsweise Schachtöfen angewendet, in welchen man die Cementmasse schichtenweise mit Brennstoff, Coks (selten Kohle) oder Cinders, einsetzt und periodisch brennt. Ring- und Gasöfen sind zum Cementbrennen gleichfalls in Gebrauch; die Vortheile hierbei liegen im continuirlichen Betriebe und in der Brennmaterial-Ersparniss. — Der gebrannte Cement wird nach dem Abkühlen mittels Brechwerken und Mahlgängen (genau wie bei harten Rohstoffen) zerkleinert und zu einem Mehl umgewandelt, welches auf einem Siebe mit 900 Maschen per qcm höchstens 25 Proc. Rückstand hinterlassen darf; je feiner der Cement gemahlen ist, eine desto werthvollere Waare stellt derselbe dar. — Zweckmässig wird der frischgemahlene Cement, welcher sich auf den Mahlgängen oft bis zu 80° erhitzt, in grossen Magazinen längere Zeit abgelagert, wobei seine Qualität meist in Folge „molekularer Ausarbeitung" gewinnt. Alsdann wird derselbe in dichte Fässer von 180—200 kg Brutto oder in halbe Tonnen von 90—100 kg, oder in Säcke von 50 kg verpackt und so in den Handel gebracht.

Betriebsbeispiel. Die nach Bleibtreu's Vorschrift arbeitende

Fabrik auf der Insel Wollin b. Misdroy verwendet unmitt bar bei der Fabrik gewonnene Kreide und Thon aus der Umgege von Stettin. Das Verfahren ist nach Knapp*) (im Auszuge) f gendes. Die Kreide wird auf Rundherden und umlaufenden Rü werken mit Wasserzufluss in Schlempe verwandelt, die dur ein Sieb zuerst in 30 m lange Schlammkanäle rinnt und n Abscheidung der sandigen Theile sich in einem Klarbehal zum Absetzen sammelt, was nach Umständen 10 Tage bis 4 Woch dauert. Der Thon wird in Trockenhäusern getrocknet und fe gemahlen. Kreidebrei und Thonmehl, im Verhältniss von ungefä 2 Vol zu 1 Vol. gemischt, werden durch einen Thonschneider h durchgeführt, in Ziegel geformt und getrocknet, wozu 3 bis 4 Woch erforderlich, und nach dem Trocknen gebrannt. Man schichtet da die Ziegel in cylinderförmigen Oefen (16 m hoch bei 8 Weite) mit dem Brennstoff (Coks mit etwas Holz zum Anzünde und regulirt den Brand durch Züge über der Sohle zum Eint der Luft und durch einen Schieber an der kaminartig zulaufenden Gic des Ofens. Der Brand dauert 3 Tage, die Abkühlung 8 Tage. D gebrannte Cement wird zuerst zwischen cannelirten Walzen od Brechkasten, dann auf Mahlgängen mit französischen Mühlstein von wo der Cement direkt in Versandtfässer fällt, zerkleinert. E geringer Zusatz von Soda vor dem Brennen beschleunigt die Erhärtu wesentlich. Die Anstalt hat sich rasch von einer Produktion von 40 To nen (à 200 kg) täglich auf 80 Tonnen mit 200 Arbeitern gehob

Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn. S. 99. D **Betrieb** wird durch ununterbrochene Prüfung sowohl der b den Rohstoffe, als der erzeugten Rohmischung, eine seits auf den Gehalt an Calciumcarbonat (durch Bestim mung der Kohlensäure), andererseits auf den Restgeha (Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumoxyd) überwacht.

Erzeugniss. Der fertige Cement wird vor dem Versan auf seine Volumbeständigkeit, seine Festigkeit un seine Bindekraft geprüft. Die für diesen Zweck, sowie z Erzielung einer einheitlichen Lieferung des Cements in Vo schlag gebrachten Grundsätze lauten. Das Gewicht der Tonn und Säcke, in welchen Portland-Cement in den Handel gebracht wir soll ein einheitliches sein; es sollen nur Normaltonnen von 180 k Brutto und 170 kg Netto, halbe Tonnen von 90 kg Brutto und 83 k Netto, sowie Säcke von 60 kg Bruttogewicht von den Fabriken g packt werden. Für Streuverlust, sowie für etwaige Schwankungen i Einzelgewicht können 2 Proc. nicht beanstandet werden. Die To nen und Säcke sollen die Firma der betreffenden Fabrik und d Bezeichnung des Bruttogewichts tragen. Je nach der Art der Ve wendung ist Portland-Cement langsam- oder raschbindend zu ve langen. Für die meisten Zwecke kann langsambindender Ceme angewendet werden und ist diesem dann wegen der leichteren un zuverlässigeren Verarbeitung und wegen seiner höhern Bindekra

*) a. a. O.

immer der Vorzug zu geben. Als langsambindend sind solche Cemente zu bezeichnen, welche in einer halben Stunde oder in längerer Zeit erst abbinden. Portland-Cement soll volumbeständig sein. Als entscheidende Probe soll gelten, dass ein dünner, auf Glas oder Dachziegel ausgegossener Kuchen von reinem Cement, unter Wasser gelegt, auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen darf. Portland-Cement soll so fein gemahlen sein, dass eine Probe desselben auf einem Siebe von 900 Maschen pro qcm höchstens 25 Proc. Rückstand hinterlässt. Die Bindekraft von Portland-Cement soll durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Die Prüfung soll auf Zugfestigkeit nach einheitlicher Methode geschehen und zwar mittelst Probekörper von gleicher Gestalt und gleichem Querdurchschnitt und mit gleichen Zerreissungsapparaten. Die Zerreissungsproben sind an Probekörpern von 5 qcm Querschnitt der Bruchfläche vorzunehmen. Diese Probekörper sind in den von Frühling, Michaelis & Co. in Berlin konstruirten Formen anzufertigen und auf dem von der gleichen Firma konstruirten Zerreissungsapparat mit Doppelhebel und 50facher Uebersetzung zu prüfen. Guter Portland-Cement soll bei der Probe mit 3 Gewichtstheilen reinem scharfen Sand auf 1 Gewichtstheil Cement nach 28 Tagen Erhärtung — 1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser — eine Minimalzugfestigkeit von 8 kg pro qcm haben. Der zu dieser Probe zu verwendende Normalsand von bestimmter Korngrösse wird dadurch gewonnen, dass man den in der Natur vorkommenden Sand durch ein Sieb von 60 Maschen pro qcm siebt, dadurch die gröbsten Theile ausscheidet und aus dem so erhaltenen Sand mittelst eines Siebes von 120 Maschen pro qcm noch die feinsten Theilchen entfernt. Die Probekörper müssen sofort nach der Entnahme aus dem Wasser geprüft werden. Bei schnellbindenden Cementen kann die Zugfestigkeit von 8 kg pro qcm nach 28 Tagen nicht beansprucht werden. Da verschiedene, an und für sich gute Cemente hinsichtlich ihrer Bindekraft zu Sand, worauf es in der Praxis ja vorzugsweise ankommt, sich sehr verschieden verhalten können, so ist insbesondere beim Vergleich mehrerer Cemente eine Prüfung mit hohem Sandzusatze unbedingt erforderlich. Als geeignetes Verhältniss wurde angenommen: 3 Gewichtstheile Sand auf 1 Gewichtstheil Cement, da mit 3 Theilen Sand der Grad der Bindefähigkeit bei verschiedenen Cementen in hinreichendem Maasse zum Ausdruck gelangt. Es ist, um zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, durchaus erforderlich, überall den oben beschriebenen Normalsand anzuwenden, da die Korngrösse des Sandes auf die Festigkeitsresultate von grossem Einflusse ist. — An diesen Resolutionen wird von einigen Fachmännern bemängelt: 1) dass dieselben nicht in Einklang mit dem metrischen Systeme stehen, wonach Tonnen 200 kg und 100 kg, Säcke von 50 kg gepackt werden müssten; 2) dass die Prüfung des reinen Cementes unterdrückt sei; 3) dass der Prüfungstermin von 28 Tagen gegenüber dem von 7 Tagen unzweckmässig sei, dass beide in Anwendung kommen sollten und 4) dass die stipulirte Minimalzugfestigkeit von 8 kg per qcm für 1 Cement und 3 Sand nach 28 Tagen zu niedrig sei und daher ein schlechtes Fabrikat begünstige.

IV. Explosivstoffe.*)

Allgemeines.

Uebersicht. Die Verbindungen, welche aus Stickstoff und Sauerstoff gebildete Atomgruppen enthalten (Nitrate, Nitroverbindungen u. s. w.), besitzen vermöge der geringen chemischen Verwandtschaft des Stickstoffs zum Sauerstoff bei hoher Temperatur und der darauf beruhenden Leichtigkeit, Sauerstoff im Entstehungszustande an andere Elemente zu übertragen, die Eigenschaft, leicht verbrennliche Stoffe (Kohle, Kohlenstoffverbindungen, Schwefel) sehr rasch zu oxydiren. Da die bei dieser Zersetzung entstehenden Produkte grösstentheils gasförmig sind (N, CO_2 u. s. w.) und in solcher Gestalt, namentlich bei hoher Temperatur, einen vielfachen, in der Regel einen vieltausendfachen Raum von dem des angewandten flüssigen oder festen Stoffes einnehmen, so benutzt man sie als Triebkraft beim Sprengen und beim Schiessen. [Ein kg Schiesspulver hebt beinahe das siebentausendfache seines Gewichts einen Meter hoch.] Das die aus Sauerstoff und Stickstoff gebildeten Gruppen enthaltende Molekül muss sich zu diesem Zwecke in innigster Berührung mit den zu oxydirenden Stoffen befinden oder diese selbst enthalten (Schiesspulver, Nitroglycerin, Schiesswolle). — Der Verbrennungsprocess ist, da der ungebundene (freie), meist auch der an andere Grundstoffe gebundene Kohlenstoff sich

*) Ausführlich in den entsprechenden von Dr. J. Upmann und Dr. v. Mayer bearbeiteten Abschnitten des Birnbaum-Bolley'schen Handbuches. — Der Verf. ist Herrn Dr. J. Upmann für gef. Ertheilung von Auskunft bestens zu Danke verpflichtet.

erst bei hohen Wärmegraden mit Sauerstoff vereinigen kann, durch Erwärmung (Entzündung, Reibung, Stoss, Schlag) einzuleiten.

Beim Abbrennen von Schiesspulver im Geschütz nehmen die entstehenden Gase den 4374fachen (Bunsen), beim Abbrennen in Bomben den 12300fachen (Rodmann) Raum ein. Sie besitzen bei freier Verbrennung eine Temperatur von 2993° C., bei einer solchen unter Druck 3340° C. Dadurch wird die Triebkraft erheblich erhöht. — An einen zum Schiessen zu verwendenden Stoff sind grössere Ansprüche zu stellen als an einen nur zum Sprengen brauchbaren. Der erstere darf nicht zu rasch, nicht zu plötzlich in seiner ganzen Masse explodiren, da das Geschoss zur Ueberwindung der Trägheit eine gewisse Zeit bedarf. Es bildet ein Geschoss gewissermaassen die eine Wand des Raumes, in dem die Explosion stattfindet. Bei zu raschem Verlaufe der letzteren ist Gefahr, dass das Rohr gesprengt werde. Knallquecksilber an Stelle des Schiesspulvers zum Fortschleudern benutzt, wurde z. B. das Geschütz zersprengen. Der zum Schiessen zu verwendende Stoff darf das Material des Geschützes wenigstens nicht erheblich angreifen, er darf nicht zu leicht explodiren, um sich bequem und sicher handhaben (ohne Gefahr transportiren) zu lassen. Erfahrungsmässig entspricht bislang diesen letzteren Anforderungen am besten eine Mischung von ungefähr 1 Mol. Schwefel, 2 Mol. Salpeter und 3 Mol. Kohle (Schiesspulver). — Während das Schiesspulver auch als Sprengstoff verwandt werden kann, sind die andern Explosivstoffe (Nitroglycerin, Schiessbaumwolle u. s. w.) nicht zum Schiessen benutzbar. [Nach Abel hat man freilich in England die Versuche, Schiessbaumwolle zum Schiessen zu verwenden, noch nicht aufgegeben.] Nitroglycerin und Dynamit verdrängen jedoch das Schiesspulver bei Sprengungen immer mehr, vermögen es aber nicht vollständig zu ersetzen, weil sie (z. B. in Steinbrüchen und Salzbergwerken) zu sehr zerstückeln und zertrümmern.

Wirthschaftliches. Die Herstellung und der Vertrieb der Explosivstoffe verlangt auch bei der unbeschränktesten Gewerbefreiheit nothwendig Sicherheitsmaassregeln. Die deutsche Gewerbeordnung bestimmt daher Art. 16, dass Pulverfabriken, Fabriken zu Feuerwerkerei u. dergl. zu denjenigen Anlagen zählen, welche durch örtliche Lage oder die Beschaffenheit der Betriebsstätte für die Besitzer oder Bewohner der benachbarten Grundstücke oder für das Publikum überhaupt erhebliche Nachtheile, Gefahren oder Belästigungen herbeiführen können, bei denen desshalb die Genehmigung der zuständigen Behörden erforderlich ist. Von diesen können auch Anordnungen zum Schutze der Arbeiter gegen Gefahren für Gesundheit und Leben getroffen werden. Die Ausführung dieser Bestimmung wird durch das in der Gewerbenovelle von 1877 als obligatorisch angeordnete Institut der Fabrikinspectoren in Deutschland möglich. — Für den Verkauf und Transport der Explosivstoffe sind gleichfalls Sicherheitsmaassregeln vorgeschrieben. Auch das deutsche Strafgesetzbuch enthält sichernde Bestimmungen, es droht Geld- bezw. Haftstrafe für Fabrikation von Explosivstoffen

ohne Erlaubniss, so wie für ordnungswidrige Aufbewahrung oder Beförderung derselben an. Im Interesse der Gesammtheit liegt es, diese Vorsichts- und Controlemaassregeln eher zu verschärfen als abzuschwächen.

1) Schiesspulver.

Allgemeines. Wirthschaftliches. Die Schiesspulverfabrikation spielt fiscalisch eine Rolle, indem strategische Gründe dazu drangten, die Herstellung des Militärpulvers ausschliesslich für den Staat in Anspruch zu nehmen, um gegebenen Falls nicht abhängig zu sein.

Geschichtliches. Schon im elften Jahrhundert soll schweres Geschütz gebraucht worden sein. Roger Baco (1214—1292) erwähnt das Schiesspulver als etwas ganz bekanntes. (Berthold Schwarz lebte im vierzehnten Jahrhundert).*) — Die gewaltige culturgeschichtliche Bedeutung des Schiesspulvers ist zu bekannt, um hier besprochen werden zu können.

Erzeugniss. Schiesspulver.

Beschaffenheit. Die Körner von gutem Schiesspulver besitzen Schieferfarbe (dunkelere Färbung deutet auf „freie" Kohle oder auf Feuchtigkeit, weisse auf „freien" Salpeter), sie sind gleich gross, nicht leicht zerreiblich und nicht knirschend (das Pulver besitzt Kornfestigkeit), auf Papier gerollt färben sie nicht ab (das Pulver enthält keinen Staub); auf einem Blatt weissen Papiers entzündet, verbrennen sie rasch ohne Schwärzung des Papiers (das Pulver hinterlässt keinen Rückstand) und ohne dasselbe zu entzünden. — Das Pulver darf nicht stäuben (es ist sonst feuergefährlich) und kein Wasser anziehen. Je dichter, feinkörniger und eckiger es ist, um so kräftiger wirkt es; mit der Verkleinerung des Korns nehmen Gasspannung, Anfangsgeschwindigkeit

*) Gegen diese Auffassung (Knapp) spricht freilich die Geschichte der Bewaffnung. Bis zum Ende des fünfzehnten Jahrhunderts war der Ritter, also der geharnischte Reiter, das entscheidende Moment aller Schlachten; (noch im dreissigjährigen Kriege versuchte der Ritter durch die Dicke des Harnischs dem Schiesspulver Concurrenz zu machen). Erst da verschwindet er! Hat Roger Baco das Schiesspulver gekannt, so kann dieses doch wohl kaum zu Geschützzwecken im ausgedehnten Gebrauche gewesen sein, denn, wenn in den Fehden des 13. und 14. Jahrhunderts in Deutschland schon schweres Geschütz existirt hatte, so gäbe es wohl überhaupt keine Burgruinen in Deutschland. Die alten Burgen wären dann ein unverantwortlicher Luxus gewesen.

und Schussweite zu, doch wird auch das Geschütz in gleichem Masse mehr angegriffen.

Eintheilung der Pulversorten. Man unterscheidet zwischen: Militairpulver, Jagdpulver und Sprengpulver. Für Militairpulver (grösstes Gelichter) ist das Haupterforderniss grosse Triebkraft (für Gewehre raschere, für Geschütze weniger rasche Entzündbarkeit). Jagdpulver (kleineres Gelichter) verlangt neben besserer Beschaffenheit der Rohstoffe (um möglichst wenig Verbrennungsrückstand zu erzeugen) eine raschere Entzündbarkeit, Sprengpulver (kleinstes Gelichter) möglichst rasche Entzündbarkeit. – Bei grösseren Geschützen handelt es sich um eine bedeutende und für die Länge des Laufes länger andauernde Kraftwirkung. Der Verstärkung der Ladung, sowie der Vergrösserung der Wirkung durch feine Körnung des Pulvers sind aber durch die Gefahr der Sprengung des Geschützes Schranken gesetzt. Man bringt daher für diesen Zweck das Geschützpulver in eine Form, deren Oberfläche und somit Kraftentfaltung von vornherein klein ist, die sich aber während des Verbrennungsprocesses fortschreitend bis zu dem Punkte vergrössert, wo das Geschoss den Lauf verlassen hat; es ist dadurch dem letzteren mehr Zeit gegeben, das Trägheitsmoment zu überwinden; das Geschoss tritt gleichförmiger in die Züge ein und erlangt eine gleichmässigere Bewegung in der Luft. Es erlangt grössere Geschwindigkeit, das Geschütz wird geschont. Man presst daher das übrigens fertige Pulver entweder zu unregelmässigen Stücken sog. Kieselpulver (nach Grösse und Aussehen der Kieselsteine so genannt), oder man formt Hohlwalzen (6,43 g schwer), oder (meist) von Kanälen durchzogene Prismen (prismatisches Pulver), d. h. sechsseitige regelmässige Säulen (von verschiedener Grösse). Die in Spandau gefertigten haben 24,8 mm Höhe, 40 mm Durchmesser und wiegen 37 bis 40 g (spec. Gew. 1,66 bis 1,67). Die Kanäle zusammengelegt würden im lichten einen Kanal von 4,7 mm. Durchmesser darstellen.

Zusammensetzung einiger Schiesspulversorten:

		Salpeter	Schwefel	Schwarzkohle
Militairpulver	in Preussen und Sachsen	74	10	16
„	„ Russland, Schweden, England	75	10	15
„	„ Frankreich, Belgien .	75,5	12,5	12,5
	Chassepotpulver . .	74,4	10,5	15,5
„	„ Oesterreich	75,5	10	14,5
„	„ den Vereinig. Staaten von Nordamerika .	76	10	14
		Salpeter	Schwefel	Rothkohle.
Jagdpulver.	Deutschland . .	78,5	10	11,5
„	Frankreich . . .	78	12	10
Sprengpulver.	Deutschland . . .	66	12,5	21,5
„	Italien	70	18	12
„	Frankreich . . .	62	18	20

Zersetzung beim Verbrennen des Schiesspulvers. Dieselbe verlauft nicht einfach nach der früher angenommenen Gleichung. $S + 2NO_2 . OK + 3C = K_2S + 2N + 3CO_2$ (bezw. CO). Sie ist, je nachdem sie unter hohem oder bei gewöhnlichem Luftdruck erfolgt, eine verschiedene; sowohl die Zusammensetzung der Gase wie die des Rückstandes weichen in beiden Fallen von einander ab. Jeder Pulverrückstand enthalt: Kaliumsulfat, -carbonat, -sulfid, -hyposulfit und Kohlenstoff. Zuweilen enthalt er Kaliumnitrat, -sulfocyanid, und -hydroxyd, Schwefel und Ammoncarbonat. Mit Vergrosserung der Ladung und Erhohung des Druckes nimmt der Gehalt an Kalium-sulfid und -carbonat zu, der an -sulfat und -hyposulfit ab. Die Pulvergase bestehen aus: Kohlendioxyd, Stickstoff, Kohlenoxyd und geringen Mengen von Wasserstoff, Methan, Schwefelwasserstoff. — Wahrscheinlich verlaufen beim Abbrennen des Schiesspulvers mehrere Reaktionen nach-, vielleicht auch nebeneinander. Der Vorgang ist noch nicht endgültig festgestellt, er ist verschieden unter verschiedenen Verhaltnissen. Verstärkung der Ladung und Erhöhung des Druckes bewirken (Vignotti u. Federow) ein Weitergehen der Zersetzung als unter gewohnlichen Verhaltnissen: im Ruckstand finden sich mehr Kaliumsulfid und -carbonat als -sulfat und -hyposulfit. [Bei der Entzündung von Schiesspulver durch Schlag wirkt am besten der Schlag von Eisen auf Eisen, am schlechtesten der von Kupfer auf Kupfer.]

Rohstoff. 1) Raffinirter Schwefel, 2) reine Holzkohle, 3) raffinirter Salpeter. Weil die Rohstoffe sehr rein sein müssen, werden Schwefel und Salpeter in der Regel in den Pulverfabriken noch einmal raffinirt. Die Kohle wird stets dort dargestellt. Der Schwefel darf nicht in Gestalt von Schwefelblumen (zu unrein) angewandt werden. Er wird sorgfaltig (namentlich auch auf Arsen) geprüft und meist durch Umschmelzen (Absitzenlassen) gereinigt. Der Salpeter darf keinen Natriumsalpeter, da dieser Feuchtigkeit anzieht und höchstens 0,002 – 0,003 Proc. Alkalichloride enthalten; man reinigt ihn durch Umkrystallisation (mit Leimzusatz) und durch Decken. Die Kohle muss leicht, porös, leicht entzundlich und rasch verbrennlich sein, sie darf nur wenig Asche liefern; man verwendet daher zu ihrer Darstellung nur weiches, harzfreies, am besten rindenfreies Holz (Faulbaum, Weiden, Erlen, Hasel, Pappel, Linden, Hanfsteugel, Weinreben, Oleander, Taxus, Cornelkirschen); am geeignetesten sind dünne (nicht mehr als 6 cm dicke), im Fruhjahr entnommene Aeste. [Der Pflanzensaft ist zu dieser Zeit am dunnsten und daher am aschearmsten.] Alle stickstoffhaltigen Pflanzentheile, ferner Starke, Zucker u. s. w. liefern eine dichte, schwer verbrennliche und deshalb unbrauchbare Kohle.

Herstellung der Kohle. Man erzeugt durch trockene Destillation des Holzes (s. a. Bd. I, 67) entweder (für Jagdpulver) bei 300° eine wasserstoffreichere, daher leichter entzündliche und rascher verbrennliche „Rothkohle" (70 bis 75 Proc. Kohlenstoff; Ausbeute 42 Proc.) oder für alle nicht so rasch entzundlichen Gattungen bei 350° „Schwarzkohle" (75 bis 85 Proc. Kohlenstoff; Ausbeute 30 Proc.). Die Verkohlung geschieht in Retorten und zwar entweder mit über-

hitztem Wasserdampf oder (meistens) durch direkte Feuerung unter genauer Temperaturbeobachtung mittelst Pyrometer; der Vorgang dauert bei Anwendung von überhitztem Dampfe 2 bis 3 Stunden, beim gewöhnlichen Verfahren 6 bis 12 Stunden (für Rothkohle kurzer als für Schwarzkohle). Das Erzeugniss wird, um einer Ungleichmässigkeit vorzubeugen, sorgfältig verlesen. — [Die mitunter beobachtete Selbstentzündlichkeit der Kohle ist noch nicht befriedigend erklärt.]

Fabrikation. Uebersicht. *Aufgabe* der Fabrikation ist die Darstellung eines Kohle-Salpeter-Schwefel-Gemisches von bestimmter Zusammensetzung, welches, damit es rasch verbrenne, innigst gemischt ist und sich nicht entmischen kann, welches ferner nicht stäubt, kein Wasser anzieht und sich überhaupt haltbar zeigt. — Es genügt daher nicht, die Rohstoffe einfach in Pulverform überzuführen und dann zu mischen; denn in einem solchen mehlförmigen Pulver würde sich die Verbrennung schlecht fortpflanzen, also unvollständig und langsam von statten gehn, das Pulver würde verstäuben, sich leicht entmischen, leicht Wasser anziehen und feucht werden. Das innige Gemisch der drei Rohstoffe wird daher in einen engeren Raum zusammengedrängt, als es ohne weiteres einnimmt (gedichtet). Zu diesem Zwecke feuchtet man das Gemenge an, presst es darauf zu einem Kuchen möglichst dicht zusammen und zerkleinert (körnt) alsdann diesen Kuchen wiederum. — Die Fabrikation zerfällt demgemäss in folgende Abschnitte: 1) das Pulverisiren (Kleinen), d. h. die möglichst feine Zertheilung der drei Rohstoffe, 2) das Mischen (Mengen) derselben, 3) das Dichten des Gemenges (Bildung des Pulverkuchens), 4) das Körnen des Pulverkuchens und Sortiren der Körner durch Siebe von verschiedener Feinheit. Die Körner werden dann 5) geglättet (polirt) und 6) getrocknet. [Das Glätten geschieht zur Beseitigung scharfer Ecken und Kanten der Körner, weil diese Staubbildung veranlassen würden, ferner will man dadurch etwaige Poren der Pulverkörner verstopfen. Wiewohl durch dieses Verfahren die Entzündlichkeit des Pulvers beeinträchtigt wird, ist es doch erforderlich, um die Anziehung von Wasser zu vermeiden.] Um den beim Trocknen des Pulvers wieder enstandenen Staub ($^1/_7$ Proc., hauptsächlich Kohle) zu entfernen, muss das Pulver schliesslich 7) noch ausgestäubt werden. — Das prismatische und die ähnlichen Pulverarten stellt man durch Pressen des gekörnten Satzes in geeignete Formen dar.

Ausführung. Früher wurden die drei ersten Behandlungen ganz oder theilweise in einen Vorgang zusammengezogen, gegenwärtig vollzieht man sie der Explosionsgefahr

wegen allgemein nacheinander. 1) Das *Kleinen* wurde früher allgemein durch **Stampfwerke** (hölzerne, mit Broncefuss versehene Stampfer, welche von Wasserkraft bewegt waren) bewirkt. Man fabricirte auf diesem Wege in 20—30 Minuten 8—10 kg. Das Verfahren ist sehr gefährlich (Explosion) und liefert viel Staub. In Frankreich besonders ist das Kleinen durch **Kollergang** noch gebräuchlich. Die ausgedehnteste Benutzung erfährt, namentlich in Deutschland, das sogen. **Revolutionsverfahren**; die Rohstoffe (die Kohle für sich, Schwefel und Salpeter gemeinsam) werden dabei in einer, in der Regel mit Leder ausgeschlagenen, Hohlwalze mit ($^2/_3$ ihres Gewichts) Broncekugeln von 4 bis 13 mm Durchmesser, bewegt. Die Trommel macht 10 Umdrehungen in der Minute. — 2) Das *Mengen* geschieht selten (England) in Walzmühlen, meist wie das Kleinen auch in Trommeln, aber unter Zugabe kleinerer Kugeln als dort. 3) Behufs der *Dichtung* wird das Gemenge zunächst auf einen Tisch, über dem ein Wassergefäss hängt, mit soviel (8—10 Proc.) Wasser angefeuchtet, dass es eine salbenartige Beschaffenheit hat. Das Verdichten selbst geschieht, seltener (in Frankreich für Jagdpulver) durch broncene Mühlsteine auf Holzunterlage, häufiger durch Pressen. In diesem Falle verwendet man (nur vereinzelt Schrauben oder hydraulische Pressen) meist ein vertikal aufgestelltes System von 3 Walzen, von denen 2 aus Bronce, die dritte, mittlere aus Holz gefertigt ist; nur die unterste Walze wird bewegt, die oberste (lose) ist beschwert; zwischen ihr und der (gleichfalls losen) Holzwalze geht ein Leinwandtuch ohne Ende hindurch, welches den angefeuchteten „**Satz**" den Walzen zu- und zwischen denselben hindurchführt; er verlässt den Apparat in Gestalt eines festen Kuchens (unter Verlust von 1—1$^1/_2$ Proc. Wasser). — 4) Das *Körnen* a) In Frankreich, Deutschland, Holland u. s. w. wird der Pulverkuchen in einem Systeme von drei übereinander befindlichen, fest miteinander verbundenen Sieben zerbröckelt und gesiebt. Auf dem obersten derselben, dem weitmaschigsten, einem Schrotsieb aus Messingblech, befindet sich eine 3 kg schwere Scheibe aus schwerem Holze, der **Laufer** und bewirkt hier, da das Siebsystem in eine schüttelnde Bewegung versetzt wird, die Zerkleinerung. Die auf das Zweite, das „Kornsieb" (aus Messingdrahtgeflecht) fallenden, noch zu grossen Stücke werden (vermöge der Bewegung des Siebes selbst) durch zwei Rinnen wieder auf das erste empor zurückgeworfen; die durch das zweite hindurch gehenden gelangen auf das dritte, das „Staubsieb" (Haarsieb), welches zur Beseitigung des Staubes dient. — Die **Lefèbre'sche Kornmaschine** besteht aus einem, an Seilen aufgehängten Rahmen, in dem eine Reihe von Sieben, zu einem horizontalen Systeme vereinigt, befestigt sind; durch Schläuche wird ein ununterbrochener Zufluss (von Kuchen) und Abfluss (von Körnern) ermöglicht. Der Rahmen empfängt durch eine Kurbel kreisende Bewegung. — b) In England arbeitet man mit der **Congreve'schen Kornmaschine**. Der Pulverkuchen wird, gröblich zerbrochen, einem Paare von Messingwalzen zugebracht, welches denselben zerbröckelt und auf ein bewegtes Siebsystem fallen lässt, in dem die Brocken in Staub, Gewehrkörner, grössere Geschützkörner und noch grössere abgesondert werden; die letztern gelangen auf ein zweites, ganz

gleiches Walzenpaar mit zugehörigem Siebsysteme und von diesem noch auf ein ebensolches, drittes. Jede Sorte fällt natürlich in besondere Behälter. Dadurch, dass man zerbröckelt und nicht pulvert, wird der Staubbildung vorgebeugt. Andererseits wird letztere freilich durch die Verzettelung (viele Siebsysteme) befördert. Die Messingwalzen sind für Jagdpulver platt, für Militairpulver mit pyramidalen Stachelspitzen besetzt. — Interessant durch den ihm zu Grunde liegenden Gedanken, aber gegenwärtig ausser Gebrauch ist folgendes Verfahren: das Gemenge, der „Pulversatz", wird in liegenden Trommeln, in die man einen feinen Wasser-Regen braust, bewegt. Um jeden Tropfen ballt sich ein Pulverkörnchen, welches durch die Bewegung schneeballartig wächst. Uebelstände dieses Verfahrens sind die Ungleichartigkeit des Produktes, dasselbe ist nicht dicht genug und enthält sehr viel (schwer zu beseitigendes) Wasser. — Damit bei dem nun folgenden Abrunden der noch sehr feuchten (8 Proc. Wasser) Körner kein Verschmieren stattfinde, werden dieselben (bis auf einem Gehalt von 3 Proc. Wasser) vorgetrocknet und zwar, damit das Pulver nicht zu porös werde, sehr langsam, in offenen oder geschlossenen Räumen (nur mit atmosphärischer Wärme). — Durch einen der Lefèbre'schen Körnmaschine ganz ähnlichen Apparat (aber ohne Läufer) beseitigt man darauf den beim Trocknen (unvermeidlich) entstandenen Staub und führt gleichzeitig schon eine vorläufige Sortirung herbei. — 5) Das *Glätten* geschieht (selten durch Rollen in Säcken) in Trommeln, welche den zum Mengen benutzten (s. o.) ganz gleich sind, aber ohne Zugabe von Metallkugeln. Die Hohlwalzen werden ausserdem, um eine bessere Reibung zu erzielen, nur theilweise gefüllt und besitzen, um Staubbildung zu vermeiden, in der Regel keine Leisten und keine durchlaufende Axe. Man steigert die Umdrehungsgeschwindigkeit allmählich. — 6) Das nun folgende vollständige *Trocknen* geschieht entweder (besser), wie das vorläufige, durch atmosphärische Wärme (in 4 – 10 Tagen), oder (meist) durch künstlich erzeugte und zwar am besten in mit warmer Luft (durch Wasserdampfheizung) erwärmten Kästen. — 7) Das *Ausstauben* und *Glanzverleihen* (Poliren) bewirkt man durch (1—2 Stunden langes) Schütteln der übrigens fertigen Pulverkörner in Säcken, welche an Querleisten, die sich an einer drehbaren Welle befinden, befestigt sind. — Die durch die letzten Behandlungen bewirkten Veränderungen der Grösse und Form der Körner erfordern ein nochmaliches Sortiren in: a) Geschützpulver (durch Siebe mit 1,04 mm weiten Maschen). b) Gewehrpulver (Maschenweite: 0,67 mm). c) Jagdpulver (Maschenweite: 0,5 mm). Um die Gleichmässigkeit des Pulvers zu erhöhen, schliesst sich hieran häufig noch ein inniges Vermengen der gleichartigen Sorten. Man lässt dieselben durch Trichter laufen, die durch Schläuche in Sammeltonnen münden. [Alle 8—10 Jahre wird der Pulvervorrath einer Fabrik zur Entfernung der inzwischen angezogenen Feuchtigkeit getrocknet.] — Die Verpackung des Pulvers geschieht in Deutschland in Zwillichsäcken, die man in Tonnen einsenkt, in Frankreich in Doppeltonnen, in England in Tonnen mit doppeltem Boden.

Aufsicht. Rohstoff. Salpeter und Schwefel werden in bekannter Weise auf Verunreinigungen, der erstere na-

mentlich auf solche von Chloriden, der letztere auf solche von Arsen geprüft. Die Güte der Kohle bestimmt man (nach Proust) durch Verbrennen einer abgewogenen Menge mit Salpeter in einem kupfernen Röhrchen, Messung der dazu erforderlichen Zeit und Wägung des Rückstandes.

Erzeugniss. (Schiesspulver.) A) *Chemische Prüfung.* 1) Den Salpetergehalt (er wird als Haupt- und werthvollster Bestandtheil des Pulvers oft allein bestimmt) ermittelt man am besten durch Auslaugen des Pulvers mit Wasser, Eintrocknen der Lösung und Wägen des Rückstandes. 2) Zur Ermittelung des Schwefelgehaltes wird der Schwefel am besten zu Schwefelsäure oxydirt und diese in bekannter Weise mit Bariumchlorid bestimmt. [Man oxydirt entweder durch Schmelzen des Pulvers mit Kaliumnitrat und -carbonat unter Zusatz des vierfachen Gewichtes von Natriumchlorid (Gay-Lussac), oder durch Behandlung des Pulvers mit Kaliumpermanganat (Chloëz und Guignet); dabei wird das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch Salzsäure in Lösung gebracht.] 3) Zur Ermittelung des Gehaltes an Kohle bezw. an Kohlenstoff entfernt man aus dem Pulver den Salpeter mit Wasser, dann den Schwefel durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff (dabei soll immer etwas Schwefel zurückbleiben) oder besser mit erwärmtem Photogen (Bromeis). Im Rückstand bleibt nur Kohle; man findet den Betrag stets $^1/_{12}$ zu hoch, da soviel Schwefel von der Kohle zurückgehalten wird. 4) Durch Verbrennung der letzteren an der Luft lässt sich der Gehalt an Sand, Asche u. s. w., durch Verbrennung mit chromsaurem Blei der an Asche, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zugleich bestimmen. — Zur Ermittelung aller drei Bestandtheile in einer Pulverprobe hat Otto Marchand's Methode bewährt gefunden: Auslaugen des Salpeters auf gewogenem Filter mit Wasser, darauf des Schwefels mit Schwefelammonium und Bestimmung desselben aus dem Verlust; im Rückstande wird Kohlenstoff, Wasserstoff und Aschengehalt durch Verbrennen ermittelt.

B) *Physikalische Prüfung.* 1) Dichtigkeit. *Uebersicht.* Man unterscheidet zwischen absoluter, relativer und cubischer Dichtigkeit. a) Absolute oder Massendichtigkeit ist die der Pulvermasse als solcher eigene, ohne Rücksicht auf die von den einzelnen Körnern eingeschlossene und zwischen denselben befindliche Luft. Diese Prüfung gestattet einen Schluss auf die Reinheit der drei Bestandtheile, falls man es mit demselben Mengenverhältniss im Pulver zu thun hat. b) Relative oder Korndichtigkeit be-

zeichnet die des einzelnen, Luft eingeschlossen enthaltenden, Kornes. Mit ihr nimmt die Menge des beim Abfeuern entwickelten Gases zu. Sie gestattet einen Schluss auf die Stärke des bei der Dichtung gegebenen Druckes und auf die Menge des dabei verwandten Wassers, ferner auf die Widerstandsfähigkeit des Pulvers gegen Transportbeschädigung, Witterung u. s. w. und auf den Grad, in dem die Geschütze angegriffen werden. c) (am wichtigsten) cubische, gravimetrische oder Maassdichte ist die Dichte gleicher Räume Pulver (also Poren im Korne und Zwischenräume zwischen den einzelnen Körnern eingerechnet). Dieselbe erlaubt einen Schluss auf Grösse, Gestalt, Politur, Dichtigkeit der Körner und damit auf die Wirkung des Pulvers. — *Ausführung.* Die Bestimmung der cubischen Dichte (c) ist am einfachsten. Man ermittelt das Gewicht einer, einen bestimmten Raum erfüllenden Menge Pulver (ungenau durch die verschiedene Art des Einfüllens). Die Bestimmung der absoluten (a) und relativen (b) Dichte macht besondere Schwierigkeiten, weil es keine Flüssigkeit giebt, die von den Poren des Pulvers nicht aufgesogen würde. Wenn man daher in einen kalibrirten, mit abs. Alkohol bis zu einer Marke gefüllten, Standcylinder die gewogene Pulvermenge einfüllt und rasch abliesst, so findet man die Menge des verdrängten Alkohols zu niedrig. Nach Heeren wird folgendermaassen verfahren: Man wägt zuerst die sorgfältig getrocknete Pulverprobe, schüttet dieselbe darauf in ein halb mit abs. Alkohol gefülltes, mit eingeriebenem Stöpsel versehenes Gläschen und vervollständigt das Eindringen des Alkohols und die Verdrängung der Luft aus den Poren durch Behandlung der Probe unter der Luftpumpe. Nachher werden die mit Alkohol imprägnirten Pulverkörner (oberflächlich) abgetrocknet und gewogen. Aus dem Gewichte des Glases mit Alkohol, dem des getrockneten Pulvers, dem des mit Alkohol getränkten, und dem des Glases mit Alkohol und getränkten Pulver ergeben sich die absolute und relative Dichte durch einfache Rechnung. — Eine andere Methode (General Otto) gründet sich darauf, den Pulverkuchen mit einem Ueberzuge von Collodium, dessen Gewichts- und Raumgrösse genau bestimmt werden kann, zu versehen: Das Stück wird für sich, dann mit Collodium überzogen und zwar zuerst in der Luft, darauf im Wasser gewogen. Das spec. Gew. des Ueberzuges bestimmt man dadurch, dass man eine gewogene Glasplatte gleich dick überzieht, darauf an der Luft und dann unter Wasser wägt. —

2) Die Triebkraft wird ermittelt durch die s. g. Pulverproben (von denen es eine grosse Anzahl giebt), und zwar indem man unter jedesmal gleichen Verhältnissen bestimmt entweder: a) die Weite des Wurfes (Probemörser, Stangenprobe), oder b) die Stärke des Schusses (aus dem Anprall der Kugel [Flintenpendel], oder aus der Reaktionsbewegung des Geschützes [ballistisches Pendel, hydrostatische Eprouvette, Hebel und Federeprouvette]), oder c) die Zeit, welche von der Kugel zum Durchlaufen eines bestimmten Raumes gebraucht wird (elektroballistischer Chronograph), oder d) die beim Schiessen entwickelte Wärmemenge (calorimetrische Probe).

Betrieb s. Erzeugniss.

Ersatz für Schiesspulver. Zahlreiche Vorschläge, das Schiesspulver durch andere, billigere Pulversorten zu verdrängen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Das weisse amerikanische, oder Weisspulver von Augendre (nahezu je 1 Mol. Blutlaugensalz und Rohrzucker und 3 Mol. Kaliumchlorat), besitzt grössere Kraft als das gewöhnliche (100 : 60), ist an der Luft unveränderlich, braucht blos gemischt, nicht gedichtet und gekörnt zu werden, ist leichter entzündlich und hinterlässt nur halbsoviel Rückstand. Es ist an sich theuer, kommt aber wegen seiner stärkeren Wirkung doch billiger als gewöhnliches Pulver, greift aber eiserne Geschützrohre stärker an (daher nur für bronceene Geschütze). Es wird wohl als Triebkraft für Rammen oder Hammer benutzt (in mit Collodium überzogenen Patronen). — Schulze's weisses Schiess- (oder Spreng-) Pulver besteht aus nitrirten, harten Holzkörnern.

Pulversätze für andere Zwecke. Je nach der mit einem Pulversatze beabsichtigten Verwendung werden einzelne Bestandtheile des gewöhnlichen Pulvers durch andere ersetzt, oder ihr Mischungsverhältniss wird geändert. Zur Erzielung grösserer Kraft verlangsamt man wohl die Verbrennung, indem man statt Kohle: Zucker, Stärke, Blutlaugensalz, Lohe, Sägespähne verwendet. Soll dagegen die Schnelligkeit erhöht werden, z. B. für Sprengpulver, so ersetzt man den Salpeter durch Kaliumchlorat, Blutlaugensalz, Sprengöl, Pikrinsäure. Knallquecksilber ist zu explosibel, Chlor bez. Chlorverbindungen wirken dadurch schädlich, dass sie die Geschützwandungen angreifen und die Fabrikation gefährvoller machen. Um die Explosionsfähigkeit zu verringern nimmt man weniger Schwefel und mehr Kohle (Neumeyer's Pulver). Ein solches Pulver ist billiger, gibt weniger Rauch, explodirt weniger leicht und gestattet daher eine leichtere Handhabung (in den letzten Jahren wenig im Gebrauch). Um das Pulver billiger zu machen, sind an Stelle des Salpeters Barium- oder raffinirtes Natriumnitrat in Vorschlag gebracht. Ersteres giebt aber viel Rückstand, letzteres ist sehr hygroskopisch. Will man die unangenehme Rauchbildung einschränken, so ersetzt man den Schwefel durch Blutlaugensalz, oder verwendet das Neumeyer'sche Pulver (s. o.) oder Haloxylin (Kalisalpeter, Sägespähne und Holzkohle). — Für Sprengpulver kommt es auf rasche „brisante" Wirkung an. Das Sprengpulver ist vielfach durch das billigere Nitroglycerin verdrängt (s. allgem. Th. d. Abschn.).

Für **Zündsätze** zum Entzünden von Sprengungen sind sehr langsam abbrennende Gemische erforderlich. Salpeterschwefel besteht aus 3 Th. Salpeter und 1 Th. Schwefel, grauer Satz aus 93,46 Proc. Salpeterschwefel und 6,54 Proc. Mehlpulver; Anfeuerung ist ein Gemenge von Schiesspulver und Spiritus, Zündschnur mit Anfeuerung imprägnirtes Baumwollengarn. — Electrische Zündung bewirkt man durch Inductionsfunken, welche mittelst magneto-electrischer Apparate hervorgebracht werden und durch Knallquecksilber oder andere Zündmittel hindurchschlagen. — Für die durch Perkussion zu bewirkende Entzündung

sind möglichst rasch verbrennende Zündsätze erforderlich, daher hier der Salpeter meist durch Knallquecksilber und Kaliumchlorat vertreten wird; neben diesen wendet man häufig für sehr schnelle Entzündung (z. B. Zündnadel) Antimonsulfid, mitunter auch rothen Phosphor, neuerdings auch pikrinsaures Alkali, Nitromannit und Nitroglycerin an. Zündspiegelsätze (durch eine vorschnellende Nadel entzündlich) besitzen annähernd die Zusammensetzung 5 Kaliumchlorat, 4 Antimonsulfid ($3ClO_2OK + Sb_2S_3 = 3KCl + Sb_2O_3 + 3SO_2$); in Preussen besitzen sie angeblich die Zusammensetzung: 4 Kaliumchlorat, 2 Antimonsulfid, 1 Schwefel (feucht gemengt) aber sehr trocken gehalten. In neuerer Zeit werden die Zündpillen durch eine geheimgehaltene Behandlung auch feucht verwendbar gemacht (eine Pille wiegt meist 0,75 g).*)

Leuchtsätze zu Signalfeuern. Die Grundlage bilden Salpeterschwefel oder Chlorkalischwefel und Pulver, das letztere als Mehl und gepresst (um langsam abzubrennen). Die Farbe wird erreicht durch Zusatz von Strontriumnitrat für roth, von Calciumnitrat und Calciumchlorid für helleres roth, von Natriumnitrat für gelb, von Baryumnitrat für grün, von Kupfercarbonat oder Kupferammonsulfat für blau u. s. w. — **Brandsätze** bestehen aus grauem Satz mit Theer, Pech, Harz u. s. w., d. h. aus leicht entzündlichen, beim Verbrennen viel Wärme liefernden und längere Zeit fortbrennenden Stoffen. — **Stankkugelsätze.** Salpeterschwefel, welcher Schwefeldioxyd und Stickstoff (unathembar) entwickelt. — **Desinfectionsschwärmer:** 58 Salpeter, 36 Schwefel, 3 feine Kohle. — **Feuerlöschdosen.** Dieselben wirken dadurch, dass sie Wärme entwickeln und dadurch die Luft verdünnen, namentlich aber die Bildung von Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Stickstoff veranlassen und hierdurch das Feuer ersticken. Zusammensetzung: 60 Th. Kaliumsalpeter, 36 Th. Schwefel, 4 Th. Kohle, diese Stoffe werden zerkleinert und in Papphülsen eingestampft. Ins Feuer geworfen giebt 1 Vol. derselben 298 Vol. Schwefeldioxyd, 68 Vol. Kohlendioxyd und 84 Vol. Stickstoff in Summa 450 Vol. Gas. Sie sind durch die Extincteure (Kohlendioxydentwickler) verdrängt. — **Flüssiges Feuer** besteht aus Gemengen von Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff u. s. w. mit Kalium-, Natrium- oder Calciumphosphor. Die Masse geräth, wenn sie ins Wasser geworfen wird, (in Folge der Zersetzung der Phosphormetalle) in Brand.

2) Knallquecksilber (Zündhütchen).

Allgemeines. Geschichtliches. Das Knallquecksilber wurde 1799 von Howard entdeckt, 1816 zuerst mit Wachs oder alkoholischer Benzoetinktur als „Zündkraut" benutzt; seit 1819 verwendet man es in den bekannten kupfernen Hütchen.

Erzeugniss. Knallquecksilber $(CN)(C.NO_2Hg), H_2O$ ein weisses Pulver. Es besitzt süss-metallischen Geschmack,

*) Abbildung und Beschreibung der Militärzündnadelpatrone s. in v. Meyer's Abhandlung in Bolley-Birnbaum's Handbuch der chem. Technologie.

ist in heissem Wasser leicht löslich und sehr giftig; unter dem Mikroskop erscheint es octaedrisch krystallisirt. Durch Schlag, namentlich von Eisen auf Eisen (Holz auf Holz ist wirkungslos), oder durch Erhitzen auf 200° explodirt es rasch und heftig; feucht ist es wirkungslos. Es dient zur Entzündung von Gewehrladungen. Knallsilber und Knallgold sind wegen ihrer zu hohen Preise und zu heftigen Wirkung vom Gebrauch ausgeschlossen. Da die Wirkung des Knallquecksilbers für sich allein noch zu heftig sein würde (in blosser Berührung mit Pulver verschleudert es dieses bei der Explosion, ohne es zu entzünden), so verdunnt man es durch Salpeter, oder durch ein Gemisch von Salpeter und Schwefel, oder (meist) durch Mehlpulver (60 Proc. vom Knallquecksilber).

Rohstoff. Quecksilber, Salpetersäure, Alkohol (s. Fabrikation).

Fabrikation. **Uebersicht.** Eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure wird allmählich mit Weingeist unter Abkühlung vermischt; dabei scheidet sich die Verbindung als weisser krystallinischer Niederschlag aus.

Ausführung. In *England* wird nach Chandelon 1 Th. Quecksilber in 10 Th. Salpetersaure von 1,4 spec. Gew. unter schwachem Erwarmen gelöst und die 55° warme Lösung in einem Kolben, der sechs mal so gross wie erforderlich ist, mit 8,3 Th. Alkohol von 0,83 spec. Gew. versetzt. Die Reaktion beginnt bald, unter Sieden und Gasentwickelung scheidet sich das Knallquecksilber in kleinen, schwach grau gefärbten Nadeln aus. Es wird gewaschen und vorsichtig getrocknet. — In *Frankreich* werden nach Liebig 3 Th. Quecksilber in 36 Th. Salpetersaure von 1,34 spec. Gew. kalt gelöst, worauf man die Lösung mit 17 Th. Alkohol (80 bis 85 Proc.) versetzt. Die Reaktion beginnt rasch, sie wird durch Zusatz von weiteren 17 Th. Alkohol gemässigt. Ausbeute: 125 Proc. vom angewandten Quecksilber (theoretisch 142 Proc.)

Die **Zündhütchen** werden jetzt allgemein durch Maschinen dargestellt und gefüllt (eine Maschine liefert täglich 90 000 Stück). Man verreibt das Knallquecksilber unter Zusatz von Wasser (30 Proc. vom Knallquecksilber) mit Salpeter oder Mehlpulver auf Marmorplatten (gefahrlos), körnt die Masse darauf durch Siebe und trocknet sie wie beim Schiesspulver, aber weit vorsichtiger. Sie wird in den Hutchen durch eine Harzlösung festgeklebt und darin zum Schutze, namentlich vor Nässe, mit einer eben solchen überzogen oder mit einem Kupferblattchen bedeckt; ein Hütchen erhalt 15 bis 16 mg. $\frac{1}{2}$ kg Knallquecksilber reicht zur Ladung von 40 000 bis 57 000 Zündhütchen hin.

3) Schiessbaumwolle.

Allgemeines. **Wirthschaftliches** und **Geschichtliches.** Die Schiessbaumwolle wurde von Schönbein und Bött-

eher erfunden, von Lenk praktisch verwerthet. Man wünschte sehr, das durch sein niedriges Eigengewicht und die kräftige Wirkung dem Pulver weit überlegene Erzeugniss für Kriegszwecke nutzbar zu machen, musste aber der unberechenbaren Explosionen (s. u.) wegen hierauf verzichten. In Oestreich ist die Benutzung der Schiessbaumwolle wegen der freiwilligen Entzündung seit 1865 aufgegeben; sie wird im Grossen nur noch in England und zwar zum Sprengen (Hohlgeschosse und Torpedos) fabricirt.

Erzeugniss. Schiessbaumwolle. Sie kommt in flockiger, der gewöhnlichen Baumwolle ganz gleichender Form, oder in einer oder der anderen Weise zu Cylindern comprimirt in den Handel. Spec. Gew. 0.5—1.0.

Zusammensetzung und Eigenschaften. Schiessbaumwolle ist s. g. Trinitrocellulose $C_6 H_7 (ONO_2)_3 O_2$ (keine echte Nitro-, sondern eine ätherartige [Nitrat-]Verbindung). Sie ist in Wasser und Weingeist unlöslich, ebenso in alkoholhaltigem Aether (Unterschied von anderen Nitrocellulosen, die zur Darstellung von Collodium [Lösung von Nitrocellulose in Aether] verwandt werden). Gute Schiesswolle verbrennt, auf weissem Papier entzündet, rasch, ohne Rückstand, ohne das Papier zu schwärzen und ohne es zu entzünden. Sie verpufft bei der Berührung mit einem glühenden Körper, oder bei raschem Erhitzen auf 136—180° C. und übertrifft in der Wirkungskraft das Schiesspulver um das 3—5fache, giebt keinen Rauch und hinterlässt keinen Rückstand wie jenes. Bei ihrer Zersetzung wird das 483—755fache Volum Gas gebildet (davon 19—38 Proc. Kohlenoxyd, 7—20 Proc. Kohlendioxyd, 7—11 Proc. Kohlenwasserstoffe, 9—18 Proc. Stickstoff, 22—48 Proc. Wasserdampf). Schiesswolle hat aber den Nachtheil, sehr heftig und ungleichmässig zu wirken (daher z. B. ein Gewehr leicht zu zersprengen). Ferner zersetzt sie sich zuweilen freiwillig: schon bei 43° sind solche Explosionen vorgekommen. Die bei der Verbrennung entstehende salpetrige Säure und Wasser greifen auch Metall (Gewehrläufe) stark an. Schiesswolle beansprucht ihrer flockigen Beschaffenheit wegen (gegenüber dem Pulver) viel Raum (zur Aufbewahrung beim Transport u. s. w.). Durch Entfettung der angewendeten Baumwolle und durch vollständiges Auswaschen (Entsäuerung) s. u. der Schiesswolle, sowie durch Tränken mit Kieselsäure wird die Gefahr der Selbstentzündung vermindert. — Man hat die zu heftige Wirkung auch durch

Zusammenkrempeln mit gewöhnlicher Baumwolle oder durch Behandeln der Schiessbaumwolle im Holländer wie Papierbrei (ohne genügenden Erfolg) zu vermindern gesucht. — Lenk suchte (mit mehr Erfolg) die Struktur der Schiesswolle der des Pulvers dadurch zu nähern, dass er dieselbe auf Cylinder aufwickelte oder zu Garn verspann. Noch besser gelang dies Abel durch Zerkleinern der Schiesswolle im Holländer, Waschen und feuchtes Pressen mittelst hydraulischer Pressen zu Cylindern (comprimirte Schiessbaumwolle), die nun nicht mehr durch Schlag, sondern nur durch Funken (Zündhütchen) explodiren und nebenbei viel dichter sind (spec. Gew. = 1,0); sie übertreffen das Schiesspulver um das zehn- bis zwölffache an Wirkung und sind daher besonders zum Sprengen geeignet. Die Bohrlöcher brauchen nicht so gross zu sein wie bei Anwendung lockerer Schiesswolle und man kann (gegenüber anderen Sprengmitteln) ohne längere Unterbrechung weiter arbeiten, da kein belästigender Rauch entsteht. Dynamit und verwandte Sprengstoffe machen der Schiesswolle jetzt übrigens durch ihre grössere Billigkeit (20—30 Proc.) und kräftigere Wirkung erfolgreich Konkurrenz.

Rohstoff. Baumwolle, chlorfreie Salpetersäure und Schwefelsäure.

Fabrikation. Die mit Potasche gut gereinigte Baumwolle wird in das etwa 300fache Gewicht eines Gemisches von 1 Th. koncentrirter Salpetersäure und 3 Th. Schwefelsäure (ursprünglich Salpeter und Schwefelsäure) wenige Minuten lang eingetaucht; dann lässt man die überschüssige Säure abtropfen und die Wolle unter leichtem Druck 24—48 Stunden bei 5—25° C. mit der aufgesogenen Säure in Berührung; sie wird nun stark (mehrere Wochen lang) ausgewaschen, mit Potasche behandelt, wieder gewaschen, bei 25° getrocknet, kurze Zeit in Natronwasserglas getaucht und mehrere Tage der Luft ausgesetzt; durch atmosphärisches Kohlendioxyd schlägt sich Kieselsäure oder ein unlösliches Silikat auf der Faser nieder (s. o.). Ausbeute: 165—178 Proc. der Baumwolle. — Die in Aether lösliche Schiessbaumwolle (zur Darstellung von Collodium) erhält man durch 5 Minuten dauerndes Eintauchen und Durcharbeiten von gut gereinigter Baumwolle (1 Th.) in einem Gemisch von 7 Th. Salpetersäure (1,42 spec. Gew.) und 8 Th. Schwefelsäure (1,83 spec. Gew.) oder in einem Gemisch von 4 Th. gepulvertem Salpeter und 6 Th. conc. Schwefelsäure, Auswaschen und Trocknen. Durch längeres Aufbewahren verliert dieses Präparat an Löslichkeit.

Aufsicht. Produkt. Eine Verfälschung mit gewöhnlicher Baumwolle erkennt man (Kindt) durch Betupfen der zu prüfenden Schiesswolle mit einer Lö-

sung von Jod in Kaliumjodid und nachheriges Befeuchten mit verdünnter Schwefelsäure. Schiesswolle wird dadurch gelb, gewöhnliche Baumwolle blau gefärbt (am besten unter dem Mikroskop zu beobachten). — Schiesswolle soll durch Reiben elektrisch werden; gewöhnliche nicht (?).

4) Nitroglycerin und Nitroglycerinpräparate (Dynamit, Lithofracteur, Dualin u. a.).

Allgemeines. Geschichte und Wirthschaftliches. Das Nitroglycerin wurde 1847 von Sobrero in Pelouze's Laboratorium entdeckt, und von A. Nobel zuerst als Sprengmaterial in die Praxis eingeführt. Zahlreiche, durch dasselbe herbeigeführte Unglücksfälle brachten es anfänglich in Misskredit. Durch Einführung des weit gefahrloseren Dynamits (Nobel 1867) nahm der Verbrauch von Nitroglycerin in dieser Form und in ähnlichen Mischungen (Lithofracteur und Dualin) fortschreitend zu, während das Sprengpulver und die Schiessbaumwolle gleichzeitig mehr und mehr verdrängt wurden. — Leistungsfähigkeit der Fabrik in Bergedorf bei Hamburg mit 75 Arbeitern 1 Mill. kg Dynamit jährlich. [Ausser dieser Fabrik besitzt die Firma Nobel & Comp. noch eine in Nebelbusch bei Cöln (60 Arb.), eine in Zombky bei Prag (80 Arb.) und eine bei Pressburg (70 Arb.)] — Vor Einführung des Dynamits stellte man das Nitroglycerin unmittelbar vor dem Gebrauche an Ort und Stelle dar.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. 1) Nitroglycerin, wesentlich Salpetersäure-Glycerinäther: $C_3H_5(O.NO_2)_3$, eine farblose oder hellgelbe, ölige, geruchlose Flüssigkeit, von süsslich brennendem Geschmack (1,6 spec. Gew.), sehr giftig; sie erstarrt bei + 8°, schmilzt bei 11°, verbrennt, offen entzündet, ohne Gefahr, explodirt aber mit furchtbarer Heftigkeit durch Schlag und durch rasche Erwärmung (auf 180°). Nitroglycerin wird daher als Sprengmittel verwandt. Die Wirkung ist am grössten in dichtem Gestein, sie übertrifft hier die des Sprengpulvers um das zehnfache (daher viel billiger als dieses), schwärzt ausserdem nicht und seine Anwendung wird durch Feuchtigkeit nicht gehindert. Für weniger harte Stoffe, wie Steinkohle und Salz, ist es weniger geeignet, da das Gestein in der Nähe der Bohrlöcher stark zermalmt wird, aber keine weitgehende Zerklüftung eintritt. Schattenseite des Nitroglycerins ist die, trotz der in der Fabrikation gemachten Fortschritte, noch unberechenbare freiwillige Explosibilität, namentlich im gefrorenen Zustande (wahrscheinlich auf einer Verunreinigung durch andere, sehr explosible Verbindungen beruhend), welche

namentlich den Transport (Erschütterungen, Verschütten, Entwickelung von Gas, welches nicht entweichen kann) sehr gefährlich macht. Durch Auflösen in Holzgeist, von dem es sich durch Behandeln mit Wasser rasch wieder trennen lässt, wird die Gefahr der freiwilligen Explosion vermieden (Nobel 1866). Das Verfahren ist aber zu theuer. Billiger stellt sich die Herabminderung der Gefährlichkeit durch Vermengung (Verdunnung) mit werthloseren Stoffen, welche das Nitroglycerin aufsaugen und nicht wieder von ihm getrennt zu werden brauchen, dabei aber die Wirkungskraft nicht erheblich beeinträchtigen (Kieselguhr, Sägespähne u. s. w.). — Der grösste Theil des Nitroglycerins wird daher gegenwärtig auf Dynamit (s. u.) verarbeitet. — Die Wirkung der Nitroglycerinsprengmittel ist fast genau proportional ihrem Gehalte an Nitroglycerin.

2) Dynamit, d. i. Kieselguhr, welche Nitroglycerin (ihr zwei- bis dreifaches Gewicht) aufgesogen enthält. Der Dynamit bildet eine graubraune, geruchlose, über + 8° fettig teigartige, plastische Masse, die in der Kälte hart wird; spec. Gew. 1,6. Er ist gegen Schlag und Stoss vollständig unempfindlich, brennt, mit einer Flamme berührt, ohne Explosion ab, explodirt aber mit grosser Gewalt, wenn er in einem geschlossenen Raume durch ein Knallquecksilberzündhütchen entzündet wird. Er ist viermal so theuer, aber achtmal so wirkungsvoll als Schiesspulver, seine Fabrikation ist kürzer und einfacher als die von jenem, er lässt sich leicht und gefahrlos und auch in feuchtem Gestein (selbst unter Wasser) gebrauchen (dient deshalb auch zu submarinen- und Eissprengungen, Torpedos u. s. w.) Die Benutzung von Dynamit an Stelle von Schiesspulver gestattet bei Gesteinsgewinnung eine Ersparniss von 40 bis 50 Proc. an Material und von 100 Proc. an Zeit; das Gestein wird nur in Blöcke zerrissen und nicht umhergeschleudert*). Der Dynamit wird in Patronen aus Pergamentpapier verwendet; zur Entzündung dienen Zündpatronen, in die ein, mit Zündschnur versehenes, mit Knallquecksilber geladenes Zündhütchen zum Theil eintaucht; zur Entzündung unter Wasser müssen die letzteren mit Talg vollständig gedichtet werden.

3) Lithofracteur (von Krebs & Co. in Cöln erfunden und zuerst fabricirt), eine schwarze, teigige Masse. Sie enthält 52 Proc. Nitroglycerin, 30 Proc. Sand und Kieselguhr, 12 Proc. Steinkohle, 4 Proc. Natriumsalpeter, 2 Proc. Schwefel. Lithofracteur steht an Wirkungskraft dem Dynamit ziemlich gleich, ist aber empfindlicher gegen Feuchtigkeit und entwickelt mehr Kohlenoxydgas als jener. — 4) Dualin (vom Artillerielieutenant Dittmar erfunden) stellt ein gelblich braunes Pulver dar, welches aus 50 Proc. Nitroglycerin, 30 Proc. Sägespähnen und 20 Proc. Salpeter besteht (spec. Gew. 1,02). Er ist nicht so gefahrlos wie Dynamit, da er in gefrorenem Zustande nicht unempfindlich gegen Druck und Stoss ist.

*) Wird von anderer Seite bezweifelt.

Er entwickelt viel Kohlenoxydgas und beansprucht wegen des geringeren spec. Gew. und der geringeren Absorptionsfähigkeit der Sägespähne grössere Bohrlöcher, hat aber vor dem Dynamit (und vor dem Lithotracteur) den Vorzug, auch bei niederer Temperatur durch gewöhnliche Zündhütchen zur Explosion gebracht werden zu können. Er hat sich zum Sprengen in Steinkohlen- und Salzwerken vortheilhaft erwiesen, da seine Wirkung weniger zerschmetternd ist. — Auch nitrirter Zucker, nitrirter Mannit, Kalium- und Ammonpikrat sind als Sprengmittel verwendet worden.

Nebenerzeugniss (bei der Nitroglycerinfabrikation). Gebrauchte Salpeter-Schwefelsäure; sie geht in die Fabrikation von englischer Schwefelsäure.

Rohstoff. 1) Gereinigtes Glycerin. (Es soll vielfach auch rohes Glycerin verwandt werden. Daher rührt wahrscheinlich die Entstehung jener, die Selbstentzündung bedingenden Verbindungen.) 2) conc. Schwefelsäure (1,831 spec. Gew.), 3) conc. Salpetersäure (1,52 spec. Gew.), statt letzterer auch wohl Salpeter. 4) Kieselguhr; am geeignetsten Infusorienerde, welche durch Brennen von organischen Bestandtheilen und durch Sieben von groben Körnern befreit ist.

Fabrikation. Nitroglycerin. In eine erkaltete Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure lässt man $^{1}/_{2}$ Vol. syrupdicken Glycerin's unter Umrühren und Abkühlen einlaufen. Das Nitroglycerin scheidet sich sofort als Oelschicht ab, nach längerem Stehen trennt man die Säure von letzterer. Dadurch, dass man auch das Glycerin vor der Berührung mit der Salpetersäure mit Schwefelsäure mischt, soll vermieden werden können, dass sich die Reaktionstemperatur über 15° erhebe. Das abgeschiedene Nitroglycerin wird wiederholt mit Wasser und Sodalösung gewaschen und in luftverdünntem Raume getrocknet. — Nach einer Vorschrift Nobel's lässt man ein Gemisch von 1 Th. Salpeter mit 3.5 Th. Schwefelsäure (1.83 spec. Gew.) auf 0° abkühlen, dann die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Monokaliumsulfat abgiessen und in diese das Glycerin langsam eintropfen; das Gemisch wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Nitroglycerin mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 223 Proc. vom angewandten Glycerin. — Durch Beobachtung der Temperatur bei der Reaktion ist man im Stande, den Verlauf derselben zu verfolgen. Sobald nämlich bei erneutem Glycerinzusatz das Thermometer nur wenig oder langsam steigt, ist die Säure zu schwach geworden, um noch nitriren zu können. Dann muss der Vorgang unterbrochen werden, denn wollte man jetzt noch viel Glycerin zugeben, so würde, abgesehen von der Verschwendung des

letzteren, Glycerinschwefelsäure gebildet werden, womit eine abermalige Temperatursteigerung und, dadurch bedingt, Explosionsgefahr verknüpft wäre. — Um die abfallende Salpeterschwefelsäure zu verwerthen brachte man das Säuregemisch früher durch einen Zusatz von wenig Wasser ins Kochen, wobei die darin enthaltenen Stickstoffsauerstoffverbindungen entwichen.

Dynamit. Die Fabrikation desselben geschieht durch Zusammenkneten des Nitroglycerins und der Kieselguhr (gewöhnlich mit der blossen Hand) zu einem gleichförmigen Teige, der dann in cylindrische Patronen von Pergamentpapier gepresst wird. Um das Gefrieren zu verhindern, setzt die rheinische Dynamitgesellschaft dem Dynamit einen Kohlenwasserstoff, z. B. Naphtalin, (ungefähr 2—3 Proc.) zu.

Aufsicht. Den Gehalt eines Nitroglycerinpräparates an Nitroglycerin ermittelt man durch Ausziehen des ersteren mittelst Aether, Verdunstung des letzteren auf dem Wasserbade und Wägung des Nitroglycerins oder aber Wägung des ausgezogenen Rückstandes.

V. Phosphor und Zündhölzchen.*)

1) Phosphor.

Allgemeines. Wirthschaftliches. 1875 wurden annähernd 1200 t Phosphor (aus 15 000 t Knochen) gewonnen. Davon lieferte die Fabrik von Albright und Wilson in Oldbury b. Birmingham 500 t, die von Coignet & Sohn in Lyon 700 t. Andere Fabriken z. B. Dav. Stark in Böhmen haben, weil sie nur 4 Proc. statt (wie z. B. in England) 8 Proc. aus den Knochen ausbrachten, den Betrieb eingestellt. — Zur Fabrikation der Zündhölzchen werden annähernd 1080 t Phosphor verbraucht. Ein kg Phosphor liefert annähernd das Material zu 2 Millj. Hölzchen.

Erzeugniss. A) Gewöhnlicher, oder s. g. krystallisirter Phosphor. Derselbe kommt verunreinigt durch Schwefel, Arsen (aus der bei der Fabrikation verwandten, arsenhaltigen Schwefelsäure herrührend) meist in Gestalt ursprünglich fast farbloser, sehr schnell trübe, gelblich und nur noch durchscheinender Stangen, selten als fein zertheilte Masse in den Handel. Man verpackt ihn (stets unter Wasser) in verlöthete Weissblechbüchsen von 2½—3 kg Inhalt.

Beschaffenheit. Er ist in der Kälte spröde, bei mittlerer Temperatur weich wie Wachs, schmilzt bei 44—50° C., siedet bei 290°. Phosphor verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist mit Wasserdampf flüchtig. Auf 75° C. erhitzt, entzündet er sich. Er ist in Wasser kaum, in Alkohol und Aether sehr schwer, in fetten und ätherischen Oelen ein wenig, in Kohlenstoffsulfid, Schwefelchlorid und Phosphorchlorür leicht löslich. Durch längere Erhitzung auf 240—250° C. (bei sehr langer Erhitzung schon bei 215°) wird er in rothen Phosphor (s. w. u.) verwandelt, bei 260° C. beginnt der rothe wieder zurück in gewöhnlichen überzugehen.

*) Ausführlich in Schrötter's Abhandl. im Hofmann'schen Ber. — Verf. ist ausserdem Hrn. Dr. Upmann für dessen gef. Auskunftertheilung verpflichtet.

Verwendung. Der gewöhnliche Phosphor wird in grösster Menge zur Fabrikation der **Zündhölzchen** verwandt; ferner zur Darstellung von rothem Phosphor, zur Bereitung reiner Phosphorsäure, zum Vergiften von Mäusen u. s. w., zur Fabrikation von Phosphorbronce (Kupfer mit 1,2 — 1,5 Proc. Phosphor), die zur Herstellung von Läufen für Feuerwaffen, grossen Walzen in den Kattundruckereien u. s. w. dient. Phosphorbronce ist zäher, härter, dünnflussiger als Kupfer und widersteht äusseren Einflussen besser. A. v. Schrötter bezeichnet als beste Methode zur Gewinnung eines an Phosphor sehr reichen (weissen und spröden) Phosphorkupfers, welches man dann zur Erzeugung von Legirungen mit beliebigem Phosphorgehalte verwenden kann, aus einer Lösung von Kupfervitriol mit einer solchen von Natriumphosphat, Kupferphosphat zu fällen und dieses dann durch Kohle bei starker Rothgluth zu reduciren. Phosphor wird endlich, in Kohlenstoffsulfid gelöst, zum Füllen von Bomben für Brandgeschosse (phönicisches Feuer, Fenian Fire, Liquid Fire) verwandt.

B) **Rother** (fälschlich amorpher), **Phosphor** (1848 von A. v. Schrötter entdeckt).

Beschaffenheit. In kompaktem Zustande erscheint derselbe undurchsichtig, röthlichbraun, an den Bruchflächen fast eisenschwarz, von unvollkommenem Metallglanze, spröde, von muscheligem Bruche. In Pulverform sieht er heller aus, dem Colcothar ähnlich. Rother Phosphor ist geruch- und geschmacklos und unlöslich in allen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors. Vom Magen wird er unverändert wieder ausgeschieden. Durch Reibung für sich ist er sehr schwer entzündbar. [Er wird trotzdem in Stücken unter Wasser versandt, weil er meistens gewöhnlichen Phosphor eingeschlossen enthält.] Rother Phosphor entzündet sich beim Erwärmen an der Luft frühestens bei 240° C., vorher geht er zunächst wieder in gewöhnlichen Phosphor über. Mit Salpeter verbrennt er erst beim Erwärmen, mit Kaliumchlorat explodirt er leicht stark. Mit Bleisuperoxyd verpufft er schwach, beim Erwärmen heftig. Der rothe Phosphor des Handels ist mit gewöhnlichem Phosphor (0,6 Proc. und weniger), mit phosphoriger Säure (aus gewöhnlichem Phosphor herrührend), mit Graphit (aus den eisernen Bereitungsgefässen), mit Wasser, in Summe mit etwa 5 Proc. fremden Stoffen verunreinigt.

Verwendung. Rother Phosphor wird 1) zur Fabri-

kation von **Zündhölzchen** verwandt. Weil er nicht giftig ist (wichtig für Gebrauch und Fabrikation s. u.), weil er sich an der Luft nicht oxydirt und dabei auch keine Feuchtigkeit anzieht [die Hölzchen werden deshalb nicht so leicht feucht und unbrauchbar, können auf Schiffen und in allen Zonen gebraucht werden], weil er nicht so entzündlich wie gewöhnlicher Phosphor und daher weniger gefährlich beim Transport ist, verdrängt er mehr und mehr den in allen diesen Beziehungen hinter ihm zurückstehenden gewöhnlichen. Rother Phosphor wird ferner zur Darstellung jodirter und bromirter Kohlenwasserstoffe für die Theerfarbenfabrikation, in England mit Kaliumchlorat gemischt, zur Füllung von Bombenraketen verwandt.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Knochen; Zusammensetzung der Knochen S. 143. Dieselben enthalten 11—12 Proc. Phosphor: Knochenasche (59 Proc. vom Gewichte der Knochen) enthält 20—25,5 Proc. Phosphor. Bemühungen, an Stelle der Knochen billigere Materialien zu verarbeiten, sind noch nicht erfolgreich gewesen.

Hülfsrohstoff. 1) Engl. Schwefelsäure (Kammersäure), 2) Holzkohle.

Fabrikation. *A) Darstellung von gewöhnlichem Phosphor.*

Uebersicht. Das allgemein ausgeführte Verfahren (Nicolas & Pelletier) besteht in folgendem: 1) die Knochen werden verascht (Brennen). Der Gewichtsverlust dabei beträgt 45 — 50 Proc. 2) Das neutrale Calcium- bzgw. die vorhandenen kleinen Mengen von Magnesiumphosphat in der Knochenasche werden durch Behandlung der letzteren mit Schwefelsäure in Monocalcium- bzgw. Monomagnesiumphosphat übergeführt, z. B.: $(PO.O_3)_2Ca_3 + 2SO_2(OH)_2 = (PO(OH)_2O)_2Ca + 2SO_2.O_2Ca$. Das letztere laugt man 3) aus, verdampft die Lösung zur Trockne und führt das Phosphat durch Erhitzen in Metacalciumphosphat über: $(PO(OH)_2O)_2Ca = (PO_2O)_2Ca + 2H_2O$. Durch Erhitzung des Metasalzes mit Kohle wird 4) der Phosphor abgeschieden und abdestillirt: $2(PO_2O_2)Ca + 5C = ((PO)_2.O.O_4)Ca_2 + 2P + 5CO$ oder weniger wahrscheinlich: $3(PO_2O)_2Ca + 10C = PO.O_3)_2Ca_3 + 10CO + 4P$. Wegen der unvermeidlichen Bildung eines Calciumphosphates sind nur $^2/_3$ des in den Knochen vorhandenen Phosphors überhaupt gewinnbar

(s. u.). Den rohen Phosphor befreit man nun 5) von seinen Verunreinigungen (Kohle, Silicium [vielleicht Phosphorsilicium], rothen Phosphor u. s. w.), und zwar entweder durch Filtration (durch Knochenkohle und Pressen durch sämischgaares Leder) oder durch Destillation (früher in Deutschland ausgeführt), oder (s. g. chemisches Verfahren) durch Behandlung des geschmolzenen Phosphors mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure (auf 100 kg Rohphosphor 3,5 kg Pyrochromat und 3,5 kg englische Schwefelsäure). Der Raffinationsverlust beträgt hierbei nur 4 Proc., bei den anderen Reinigungsverfahren 10 — 20 Proc. — Die Ausbeute an Phosphor beträgt höchstens 8 Proc., es bleibt daher $^1/_3$ des in den Knochen enthaltenen Phosphors in dem entstehenden Rückstande. Um diesen zu gewinnen, hat Fleck vorgeschlagen, den aus Pyro- oder Orthophosphat und (im Ueberschuss zugesetzter) Kohle bestehenden Destillationsrückstand zunächst, zur Beseitigung der letzteren, zu veraschen und dann durch Behandlung der Asche mit Salzsäure das Pyrophosphat in Monocalciumphosphat überzuführen: $(PO)_2O(O_2Ca)_2 + 2HCl + H_2O = (PO)_2O_2Ca(OH)_4 + CaCl_2$. Das letztere krystallisirt beim Eindampfen der salzsauren Lösung aus und wird von neuem nach (3) s. o. in Metaphosphat übergeführt, mit Kohle destillirt u. s. w. Wenn man nun den davon wiederum bleibenden Destillationsrückstand in gleicher Weise mit Salzsäure behandelte oder, richtiger, beim nächsten Turnus an geeigneter Stelle einfügte, konnte man den Phosphorverlust auf ein Geringes zurückführen. F. behandelt gleich die Knochen mit Salzsäure, (dabei bleibt die Knorpelsubstanz in einer für die Leimfabrikation geeigneten Form zurück), dampft die Lösung ein und presst den entstehenden Krystallbrei ab. Er mischt diesen alsdann mit ($^1/_4$) Kohlenpulver und arbeitet in gewöhnlicher Weise weiter. Das Verfahren hat, angeblich wegen der Schwierigkeit haltbare und geeignete Gefässe zum Eindampfen der salzsauren Lösung zu beschaffen, noch keinen Eingang gefunden. — Ein dasselbe Ziel verfolgender Vorschlag von Cari-Montrand giebt an, das Gemenge von Knochenasche und Kohle mit trockener Salzsäure in der Rothgluth zu behandeln. — Nach Donovan stellt man Bleiphosphat dar (extrahirt die Knochen mit Salpetersäure und fällt mit Bleiessig) und destillirt das letztere mit Kohle aus Thonretorten.

Ebenso wenig praktisch ausführbar und daher erfolglos sind die zahlreichen anderen *Vorschläge* geblieben, *Phosphor auf einem ökonomischeren Wege zu gewinnen.* Man hat Versuche angestellt mit Apatit, Phosphorit*), Staffelit, Sombrerit, Eisenerz (die in Cleveland auf 1,5 Mill. t Roheisen verarbeitete Menge Eisenerz enthält 21,830 t Phosphor). — Gentele (1857) wollte mit der Phos-

*) Soll neuerdings in England verwandt werden.

phorgewinnung die von Salmiak und Knochenleim verbinden, indem er die Knochen mit Salzsäure auszog (dabei blieb der Knorpel zurück), und die Lösung mit Ammonkarbonat, welches als Nebenprodukt bei der Destillation von Knochen behufs Darstellung von Knochenkohle gewonnen war, neutralisirte. Die Lösung wurde auf Salmiak, der Niederschlag (Calciumphosphat) auf Phosphor verarbeitet. — Gerland (1864) beabsichtigte die Knochen durch Behandlung mit wässriger schwefliger Säure auszuziehen, aus der Lösung durch Eindampfen das Phosphat abzuscheiden und dabei gleichzeitig das entweichende Schwefeldioxyd durch Verdichtung in einem Koksthurm für eine weitere Benutzung wieder zu gewinnen. (Nach Schrötter vielleicht in Frankreich ausgeführt). — Wöhlers Vorschlag, das Phosphat durch Kohle und Kieselsäure zu zerlegen, soll in Lyon zur Anwendung gekommen sein. Brisson hat das Wöhler'sche Verfahren in der Weise abgeändert, dass er das obige Gemenge mit einem Zusatze von Soda im Schachtofen schmilzt. Dabei ist die Schwierigkeit vorhanden, den Phosphor vor Berührung mit der Luft zu schützen.

Ausführung. 1) Das Brennen der Knochen geschieht meistens in Schachtöfen, ähnlich den Kalköfen mit kontinuirlichem Betriebe. Der Betrieb ist auch hier ein ununterbrochener. Die Knochen liefern selbst das Brennmaterial, sie bedürfen nur der Anheizung. Besondere Schwierigkeit macht die Beseitigung der sich dabei entwickelnden übelriechenden Gase, am besten werden dieselben durch vollständige Verbrennung zerstört. 2) Die Zersetzung der Phosphate in der „Knochenasche" geschieht, nachdem die letztere zu linsengrossen Körnern zerkleinert ist, in mit Blei ausgeschlagenen Bottichen durch etwa die gleiche Menge Schwefelsäure (1,25 spec. Gew.) Dabei findet Aufschäumen (Kohlendioxydentwickelung) statt. Man zieht die Lösung klar ab, laugt 3) den Rückstand von Calciumsulfat methodisch aus und dampft in kleinen Pfannen mit der aus dem Knochenverbrennungs- oder Phosphordestillationsofen abziehenden Feuerung unter möglichster Beseitigung des während der Concentration sich ausscheidenden Gypses zur Syrupsconsistenz (50° B.) ein. Man dampft in zwei Abschnitten, zunächst auf 21° B., dann auf 33° B. ein und lässt nach jedem Male zur Abscheidung des Gypses erkalten. Es werden nun 20—25 Th. Holzkohle auf 100 Th. Lauge in linsengrossen Stücken zugesetzt, worauf man die Masse in gusseisernen Kesseln durch Erhitzung (zuletzt bis auf Braunrothgluth) zur Trockne bringt. Die Umsetzung in Metasalz, die 4) Reduktion des letzteren und Destillation des Phosphors nimmt man in kleinen, aus feuerfestem Thon oder aus Eisen gefertigten Retorten am besten in thönernen Röhren, die mit 6—9 kg Masse gefüllt werden (wie bei der Darstellung von Vitriolöl Bd. I, 144) vor. 24—42 Röhren sind in einen Galeerenofen eingesetzt. In der Regel münden mehrere Retorten in eine Vorlage, welche so eingerichtet ist, dass die sich entwickelnden Gase, welche den abdestillirenden Phosphor stets begleiten, einen langen Weg zu machen haben. Oft legt man auch mehrere, durch Wasser abgeschlossene Glocken vor. Uebrigens muss dafür gesorgt sein, dass die Phosphordämpfe keinen Druck zu überwinden haben, die Ausbeute wird sonst sehr beeinträchtigt. Ein kleiner Wassergehalt der Masse wirkt vortheil-

haft. Betrieb: Es wird langsam angeheizt. Im Anfange kommen Wasserdampf, Wasserstoff, etwas Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd u. s. w., dann selbstentzündliche Phosphorwasserstoffe, welche erst aufhören, wenn auch kein Phosphor mehr destillirt. Den Gang der Destillation beurtheilt man mit Hülfe eines kleinen in die Vorlage eingesenkten Blechlöffels, in welchen der Phosphor hineintropft. Nach 36—60 Stunden ist die Destillation beendet. (Fleck hat den Vorschlag gemacht, dieselbe in den Gasretorten ähnlichen Apparaten vorzunehmen, die Masse zu einem in eine solche Retorte gerade passenden Cylinder einzutrocknen, um die letztere mit einem Ruck füllen zu können. Das Verfahren ist bislang nicht eingeführt. — 5) Die Reinigung durch Filtration geschah früher durch Pressen des in sämischgaares Leder eingeschlagenen, in einem Kupfersiebe in heissen Wasser befindlichen Phosphors. Jetzt filtrirt man ihn zunächst durch Knochenkohle und presst den Phosphor dann in einem anderen Gefässe mittelst Wasserdruck durch Leder, oder durch poröse Chamottemasse. Bei der Destillation (aus eisernen Retorten) mischt man ihn mit feuchtem Sande. — Das Formen geschieht in Glasrohren, in welche der Phosphor emporgesogen und dann durch Abkühlen (Eintauchen in kaltes Wasser) zum Erstarren gebracht wird. Ein Arbeiter formt täglich 100 kg. Diese Behandlung wird auch maschinel (Seubert) ausgeführt, indem man den, in heissem Wasser geschmolzenen, Phosphor abwechselnd in 2 von Wasser gekühlte, parallel und horizontal liegende Glasrohren treten lässt, in denen er erstarrt und nun am erstarrten Ende herausgezogen werden kann. Die (seltenere) fein vertheilte Form erreicht man durch Schütteln von geschmolzenem Phosphor mit Wasser, besser mit Alkohol, Harn oder einer wässrigen Harnstofflösung bis zum Erstarren.

B) Darstellung von rothem Phosphor. **Uebersicht.** Gewöhnlicher Phosphor wird unter sehr beschränktem Luftzutritt auf 240° erhitzt. Den unveränderten, bei dem Vorgange stets bleibenden, gewöhnlichen Phosphor beseitigt man durch Kochen der Masse mit Natronlauge, welche nur den gewöhnlichen Phosphor unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzt: $4P + 3NaOH + 3H_2O = 3PO.ONa.H_2 + PH_3$.

Ausführung. Der Process wird in eisernen Kesseln, zu denen die Luft nur durch ein enges, nicht zu kurzes Rohr sparsam Zutritt hat, vorgenommen. So ist die Gefahr jeder Explosion vermieden und es verbrennt doch nur sehr wenig Phosphor, da der Luftwechsel im Kessel sehr langsam vor sich geht, der Phosphor aber so rasch allen Sauerstoff verzehrt, dass die Luft im Kessel bald keine Spur mehr davon enthält.

2) Fabrikation der Zündhölzchen.*)

Allgemeines. Die **Geschichte** der Zündstoffe ist ein Stück Culturgeschichte. Vom primitivsten, dem Drehfeuer-

*) Verf. ist Hrn. Dr. Wiederhold (Cassel) für freundliche Auskunft verpflichtet.

zeuge der Wilden beginnend, kam man zur Verwendung von Hohlspiegeln, zum Stahl-Stein-Zunder (vierzehntes Jahrhundert), dann wurde die Döbereiner'sche Zündmaschine (1823) entdeckt, dann das chemische oder Tunkzündhölzchen, d. h. ein Schwefelhölzchen, welches ein Köpfchen, bestehend aus einem Gemisch von Kaliumchlorat und Rohrzucker, hatte; ward dieses in mit Schwefelsäure getränkten Asbest getaucht, so verpuffte die Masse und entzündete dabei zunächst die Schwefelschicht, welche das Feuer dann auf das Hölzchen übertrug. Alle diese Zünder wurden verdrängt durch die Phosphorhölzchen, welchen neuerdings in den giftfreien sog. Sicherheits- oder Antiphosphorzündern ein siegreicher Nebenbuhler erwachsen zu sein scheint. Der eigentliche Erfinder der Phosphorzundhölzchen ist unbekannt. Selbst die Nationen streiten sich um die Entdeckung. 1833 sind die Phosphorzundhölzchen in verschiedenen Ländern gleichzeitig aufgetaucht. Seit 1837 wurde das bis dahin verwandte, aber heftige Explosionen veranlassende Kaliumchlorat in der Zündmasse durch Bleisuperoxyd, bzgw Mennige und Bleinitrat ersetzt. Seitdem erst haben die Phosphorzünder, weil dadurch Fabrikation wie Gebrauch weit gefahrloser wurden, allgemeine Verbreitung gefunden. Für die Gegenwart kommen nur in Frage 1) die gewöhnlichen Phosphorhölzchen, 2) die sog. Sicherheitszünder, welche an einer, rothen Phosphor enthaltenden, Reibfläche angestrichen werden müssen, oder den rothen Phosphor im Köpfchen selbst enthalten und sich dann an jeder Fläche entzünden lassen [und 3) die ganz phosphorfreien Zündhölzchen].

Gegenüber der grossen Bequemlichkeit, welche das *gewöhnliche Phosphorhölzchen* besitzt (es lasst sich leicht auf jeder Flache entzünden) hat die Giftigkeit seines Hauptbestandtheiles, des Phosphors, stets auf einen geeigneten Ersatz sinnen lassen. Die Giftigkeit ist einmal Ursache zur Entstehung gefahrlicher Krankheiten (Kiefernekrose) bei den mit der Fabrikation beschaftigten und daher stets Phosphordampfe einathmenden Arbeitern. [Merkwurdigerweise beobachtet man diese Krankheitserscheinungen in den Phosphorfabriken nicht.] Der Vorschlag Dr. Lethebys, Terpentinol zur Absorption der Phosphordampfe anzuwenden (die Arbeiter sollen in einigen Fabriken ein damit gefulltes Gefass auf der Brust tragen), hat sich nicht bewährt. Die Phosphorhölzchen bieten ferner ein Jedermann leicht zugangliches und bereits vielfach zu diesem Zwecke gebrauchtes Mittel zu Vergiftungen. Ein weiterer Uebelstand liegt in der grossen Feuergefahrlichkeit des so sehr leicht entzundlichen Phosphors und darin, dass eine ungeheuere Menge von Knochen, dem bis jetzt unentbehrlichen Rohstoff zur Phosphorfabrikation, der Landwirthschaft entzogen werden. S. „Statistik". — Die sog. *Sicherheitshölzer* (mit rothem Phosphor an der Reibflache) haben diese Uebelstande nicht und besitzen den

Vorzug, nicht für sich entzündlich und daher weniger feuergefährlich zu sein. Aber, weil der rothe Phosphor lange nicht die Entzundlichkeit besitzt wie die gewöhnliche Modifikation (mit Salpeter verbrennt er erst beim starken Erwärmen, mit Kaliumchlorat dagegen zu heftig) und die Reibfläche durch an derselben gebildete Phosphorsäure bald unbrauchbar wird, ist es lange Zeit nicht gelungen, die Hölzchen mit rothem Phosphor in den allgemeinen Verbrauch einzuführen. Die bequemste Form, bei der die erwähnten Uebelstände am ausgesprochensten auftreten, Hölzchen mit rothem Phosphor im Köpfchen (von Böttcher eingeführt), sind erst jetzt im Begriff sich einzubürgern; dieselben (Wawra & Kempny) entzünden sich nicht überall, z. B. nicht auf einer Tuchfläche. Nach Schrötter wäre es Hochstätter neuerdings gelungen, derartige Hölzchen anzufertigen, welche allen Ansprüchen genügen, sich auf Tuch entzünden lassen, ruhig, geräuschlos, ohne zu spritzen, fast ohne Rauch und Geruch abbrennen und nur selten versagen, sie ziehen keine Feuchtigkeit an, sind daher in allen Zonen (auch auf Schiffen) brauchbar und billiger als die gewöhnlichen (10 000 Stück gewöhnliche Zündhölzchen mit Schwefel kosten 1,00 ℳ, die Hochstätter'schen 0,80 ℳ).*) — Dem staatlichen Verbote der Fabrikation von Zündhölzchen mit gewöhnlichem Phosphor steht darum gegenwärtig nichts mehr entgegen und es ist um so leichter durchführbar, als zur Herstellung von sog. Sicherheitshölzchen die alten Fabrikeinrichtungen fast gar nicht geändert zu werden brauchen. Die Fabrikation ist sogar wohlfeiler und einfacher, man bedarf keiner besonders hohen Arbeitsräume und kostspieliger Ventilationen.**) Die (von Wiederhold am wesentlichsten geförderten) Bemühungen zur Herstellung *ganz phosphorfreier Hölzchen* sind leider darum bislang erfolglos geblieben, weil solche Hölzchen zu schwer entzündlich sind. Die Entzündung versagt nicht etwa, wie vielfach behauptet wird, sondern es erfordert eine gewisse Uebung, die Hölzchen richtig „anzustreichen“. Dadurch ist aber auch manche Gefahr ausgeschlossen; Kinder können z. B. nicht so leicht Unheil anrichten. Die mehrfach verbreitete Ansicht, dass die phosphorfreien Hölzchen beim Entzünden einen unangenehmen Geruch verbreiteten, ist nicht richtig. — Fleck's Vorschlag *Natrium als Zündungsmittel* zu verwenden, indem man aus Natriumsalpeter und Schwefelantimon mittelst Kautschukmasse Pillen macht, die beim Fallenlassen auf nassen Asbest Wasserstoff entwickeln, welcher sich entzündet und darauf die leicht brennbaren Bestandtheile der Zündmasse und dann die Hölzchen (Paraffin) entzündet, ist von allen Praktikern, selbst für Sprengladungen unter Wasser, verworfen.]

Statistik. Die genausten Angaben liefert Frankreich, weil dort die Zündhölzchenfabrikation monopolisirt ist. Die

---

*) Erfahrene Fachmänner drückten dem Verf. übrigens ihren Zweifel darüber aus, dass es je gelingen werde, Hölzchen mit rothem Phosphor im Köpfchen herzustellen, da namentlich die Fabrikation mit grossen Gefahren (freiwillige Explosionen) verbunden wäre.

**) In neuester Zeit von den Fabrikinspectoren bestätigt.

Compagnie générale des allumettes chimiques zahlt der Regierung für das Monopol jährlich (so lange der Verbrauch in Frankreich 40 Milliarden Stück nicht übersteigt) 12 800 000 ℳ (nach anderen Angaben 16 000 000 ℳ) Pacht. Für den Ueberschuss ist eine Progressivabgabe von 6 Proc. festgesetzt.*) Der Verbrauch beträgt durchschnittlich für jeden Einwohner täglich 5 Zündhölzchen (Frankreich verbraucht daher täglich 180 Mill. Stück, davon 150 Mill. Holz-, 30 Mill. Wachshölzchen, im Jahre also 70 Milliarden). Für 52 Mill. ℳ werden im Inlande verbraucht, für 12 Mill. ℳ ausgeführt. Die Verbrauchssteuer beträgt 20 Mill. ℳ, die Exportsteuer 11 400 000 ℳ, der Nachlass für den Verkäufer 10 400 000 ℳ; Erzeugungskosten und Gewinn beziffern sich auf 24 160 000 ℳ. Früher waren 833 Fabriken im Betrieb, gegenwärtig nur 12. Diese verarbeiten jährlich mit 7400 Arbeitern 45 000 cbm Holz (Eiche, Pappel, Zitterespe, Tanne, Birke), 1200—1400 t Stangenschwefel, 300 t gesponnene Baumwolle, 300 t Stearin, 360 t Phosphor. Zu den jährlich erforderlichen 3 Mill. Pappschachteln werden 5200 t Pappe verwandt. — In Schweden betrug die Ausfuhr ($^{4}/_{5}$ der Production werden ausgeführt) 1877 über 10 000 t. Sie hat sich innerhalb 7 Jahren versechsfacht. — Die Fabrik von Jönköping liefert allein soviel wie die anderen 14 zusammen. Sie beschäftigt 1350 Personen und erzeugt jährlich für 11 250 000 ℳ.**) — In Oesterreich wurden 1870 für 9 Mill. ℳ Zündhölzer fabricirt, davon mehr als die Hälfte ausgeführt. Im deutschen Reiche sind die Hauptsitze dieser Industrie: Hessen, Würtemberg, die Rheinprovinz, Schlesien, Sachsen und Hannover. Die Einfuhr beträgt 2270 t, die Ausfuhr 2935 t. Wachszündhölzchen werden besonders in Italien (Turin, Mailand, Neapel) angefertigt.

Erzeugniss. Phosphorzündhölzer s. Allgemeines. Jedes Zündhölzchen besteht aus 1) einem vierkantigen oder cylindrischen Holzspahn, welcher 2) ein Köpfchen, bestehend aus einer durch Reibung leicht entzündlichen

*) 1877 ergab die Zündhölzchensteuer einen Ertrag von fast 13 Mill. ℳ.

**) Nach den neuesten Angaben besitzt Schweden 41 Zündholzfabriken, von denen 8 nur Hölzchen mit gewöhnlichem Phosphor, 21 nur solche mit rothem Phosphor fabriciren, die übrigen 12 verfertigen beide Sorten.

Masse, besitzt und an dem sich 3) zwischen Köpfchen und Holz ein sehr leicht brennbarer Stoff befindet, welcher die für sich allein rasch erlöschende Verbrennung des Köpfchens auf das Holz überträgt. — Das Hölzchen entstammt meist weichen harzreichen Hölzern. Die Zündmasse besteht bei den gewöhnlichen Hölzchen wesentlich aus Phosphor und einem leicht Sauerstoff abgebenden Stoffe, durch ein Klebemittel, welches gleichzeitig den Phosphor vor Oxydation schützt, werden die beiden Bestandtheile zusammengehalten. Häufig setzt man zur Färbung des Köpfchens Metalloxyde noch der Masse zu, versieht sie mitunter auch zum Schutz gegen Feuchtigkeit und zur Verschönerung des Aussehens mit einem Lack, welcher dann und wann parfümirt ist. Die Masse der sog. schwedischen Sicherheitshölzchen besteht aus Kaliumchlorat, -chromat, Mennige, Schwefelantimon und Kohle u. s. w. Sie wird auf einer Reibfläche von rothem Phosphor und Schwefelantimon entzündet.*) Die ganz phosphorfreien Zünder von Wiederhold enthalten Kaliumchlorat, Bleihyposulfit u. s. w. in der Masse. — Der die Entzündung übertragende Stoff ist Schwefel oder (an den sog. schwefelfreien Hölzchen) Stearinsäure oder Paraffin. — Bei den Wachszündern vertritt ein mit Wachs oder mit Stearin getränkter Baumwollfaden Hölzchen und Schwefel. (s. Allgemeines.)

Rohstoff (s. Allgemeines). 1) Holz (bzgw. Hölzchen oder Wachsstock), 2) raffinirter Schwefel (bzgw. Paraffin oder Stearin), 3) Phosphor, amorpher oder rother 4) Stoffe, welche leicht Sauerstoff abgeben, namentlich „Oxydirte Mennige“ (mit Salpetersäure behandelte Mennige), Bleisuperoxyd, Braunsteine u. a., 5) unter Umständen Farb- und Riechstoffe. Zu den Hölzchen verwendet man am liebsten weiche, harzreiche Hölzer (meistens Weisstannen oder Fichten-, Aspen- selten Föhrenholz; auch Buchen-, Linden-, Birken-, Weiden-, Pappeln- und Cederholz sind brauchbar). Das Schneiden der Hölzer wird vielfach (in holzreichen Gegenden, im bayerischen, Böhmer-, Odenwald, Thüringen, Schweden, Norwegen u. s. w.) als ein Industriezweig für sich betrieben.

Fabrikation. Uebersicht. Die Fabrikation zerfällt in: 1) Die Herstellung der Hölzchen. 2) Die Bereitung der Zünd-

*) Die echten (schwedischen) Hölzchen enthalten kein Schwefelantimon und entwickeln daher auch keinen unangenehmen Geruch u. s. w. beim Entzünden.

masse. 3) Die Befestigung der Masse auf den Hölzchen (Massiren).

Ausführung. 1) *Herstellung der Hölzchen.* Die kleineren Zündholzfabriken beziehen die fertigen Hölzchen oder wenigstens den „Holzdraht" aus, in holzreichen Gegenden befindlichen, Schneidereien. [Im Böhmerwald sind z. B. 3000 Personen und Dampfkraft von 35 P. S.*) mit der Herstellung von Holzdraht und Schachteln beschäftigt.] Die Hölzchen besitzen einen quadratischen oder kreisförmigen Querschnitt. Ihre Anfertigung wird gegenwärtig allgemein durch Maschinen betrieben. Früher schnitt man zuerst Holzklötzchen, spaltete diese in Blättchen von der erforderlichen Dicke und diese dann wieder in einzelne (vierkantige) Hölzchen. Später wurden Hobel angewandt, welche von einem Brette eine Anzahl Ruthen fortrissen, die dann nachher noch quer geschnitten werden mussten. Auf einen solchen Hobel folgte dann jedesmal zur Wiederherstellung einer ebenen frischen Fläche ein gewöhnlicher. Gegenwärtig arbeitet man meist mit Maschinen, die den Hobelprocess unter Leitung eines Arbeiters mechanisch ausführen. Das Princip derselben besteht fast allgemein darin, durch parallele Stahlmesser zunächst parallele Furchen von der Breite eines Hölzchens in das Holz zu ziehen und dann durch einen darauffolgenden Hobel die Ruthen von der gewünschten Dicke fortzunehmen. Entweder liegt dabei das Holz fest und die beiden, einanderfolgenden Hobel sind beweglich, oder umgekehrt, das Holz wird in Klötzen auf der Peripherie eines Rades befestigt und auf diesem rasch gegen eine, mit parallelen Stahlklingen besetzte, Walze geschleift, welche parallele Einschnitte macht, dann kommen die Klötzchen an einer geraden, gegen die vorige rechtwinklich geneigten Klinge vorbei, welche die Ruthen abschneidet (Cochot). Man verwendet auch wohl ein System von drei einander folgenden, verschieden geformten Hobeln, welche den Draht fortnehmen. Neuerdings stellt man meist die Ruthen in origineller Weise dadurch her, dass man das Holz gegen und gleichsam durch eine durchlocherte Stahlplatte, deren Löcher scharfrandig sind, mit Dampfkraft presst und mittelst einer Zange den Holzdraht auf der anderen Seite fortzieht. In 2 Minuten sind 6000 Stück fertig. 1 Klafter Holz liefert etwa 5 Mill. St. Hölzchen.

2) *Zündmasse.* In der der Hölzchen mit gewöhnlichem Phosphor darf das, dem Phospor zur raschen und leichten Entzündung beigegebene, Oxydationmittel nicht zu heftig wirken, um explosionsartiges Umherschleudern zu vermeiden und auch nicht zu schwach, sonst ist das Hölzchen schlecht entzündlich. Am geeignetsten hat sich Bleisuperoxyd erwiesen. Man verwendet dasselbe aus öconomischen Rück-

*) Pferdekräfte.

sichten jetzt (s. o.) nicht mehr in reinem Zustande, sondern gemengt mit Bleinitrat, indem man Mennige mit Salpetersäure behandelt, die Masse eintrocknet und mehrere Wochen lang liegen lässt („oxydirte Mennige"). Als Bindemittel, zur Verbindung und Befestigung der Bestandtheile der Zündmasse untereinander und am Holze verwendet man Gummi oder Dextrin, am besten und meisten Leim. Dieser hat nur den Uebelstand, eine höhere Temperatur beim Betupfen als die anderen Bindemittel zu erfordern. Zur Mischung der 3 Materialien der Zündmasse, deren grösste Innigkeit unabweisliches Bedingniss für die Güte des Fabrikats ist, wird das Bindemittel zunächst mit Wasser zu einem dünnen Syrup angerührt, bei der Verwendung von Leim auf etwa 50° erwärmt und nun der Phosphor eingerührt bis er salbenartig vertheilt ist, dann kommen die übrigen Zusätze (Metalloxyde u. s. w.) in fein zerriebenem Zustande hinzu. [Es genügen 6—7 Proc. Phosphor, man nimmt gewöhnlich 8—10, es giebt Zündmassen mit 40 Proc.] v. Wagner hat vorgeschlagen, den Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst zu verwenden. Die dadurch bewirkte, ausserordentliche Vertheilung des Phosphor gestattet an letzterem zu sparen, die Erwärmung der Masse zu vermeiden und daher die Gesundheit der Arbeiter besser zu schonen. Das Verfahren ist aber sehr feuergefährlich. — Eine zu grosse Menge Phosphor in der Masse wirkt insofern schädlich, als die gebildete Phosphorsäure dann den Hölzchenkopf umkrustet und das Anbrennen (wie eine Glasschicht) erschwert. Eine zu geringe Menge Phosphor in der Masse erschwert gleichfalls das Anbrennen. *Zündmischungen* für gewöhnliche Hölzchen: I. Phosphor 1,5 Th., Senegalgummi 3,0 Th., Kienruss 0,3 Th., Mennige 5,0 Th., Salpetersäure (40° B.) 2,0 Th. II. Phosphor 8,0 Th. (in der nöthigen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst), Leim 21,0 Th., Bleisuperoxyd 24,0 Th., Kalisalpeter 24,0. III. Phosphor 3,0 Th., Senegalgummi 3,0 Th., Bleisuperoxyd 2,0 Th., feiner Sand und Smalte 2,0 Th. — Die Masse der schwedischen Zündhölzer besteht aus: Kaliumchlorat 32 Th., Kaliumbichromat 12 Th., Mennige 32 Th., Schwefelantimon 24 Th. (Gentele) oder aus 5 Th. Kaliumchlorat, 2 Th. Kaliumpyrochromat und 3 Th. Glaspulver, zusammengehalten mittelst 2 Th. Gummi. Die Masse der Reibfläche enthält 8 Th. amorphen Phosphor und 9 Th. Antimonsulfür. (1000 Schiebschachteln erfordern 80 g)*) — Die ganz phosphorfreien Zünder haben

*) Um dem Nachglimmen und der dadurch bedingten Feuersgefahr der s. g. schwedischen Zündhölzchen vorzubeugen, tränkt man dieselben in neuerer Zeit mit Ammoniaksalzen u. dgl.

(Wiederhold) als Zündmasse 10 Th. Kaliumchlorat, 7 Th. Bleihyposulfit, 3 Th. Schwefelantimon, 2 Th. Bleisuperoxyd, 2 Th. Gummi. Gentele hat durch Versuche nachgewiesen, dass Abweichungen in der Zusammensetzung der Masse von keinem grossen Einfluss sind,*) dass es aber sehr (wie bei allen Zündhölzchen) auf äusserst innige Mischung und daher sehr feine Zerkleinerung der angewandten Materialien ankommt. — Die Masse für 100 000 Stück gewöhnliche Hölzchen kostet in Deutschland für solche mit Schwefel 1 *M*, für solche ohne Schwefel 2 *M*, für Wachskerzen 2,80 *M*.

3) *Betupfen.* Das Betupfen der gewöhnlichen Hölzer geschieht in der Weise, dass dieselben zunächst in geeignete Rahmen dicht nebeneinander, aber jedes Hölzchen vom Nachbar etwas getrennt, eingespannt werden (Stecken). Man bildet zunächst Langeschichte, welche zu Colonnen vereinigt werden. Die ganze Arbeit verrichten gegenwärtig sehr sinnreiche Maschinen (von Walch, Seebold u. a., in 10 St. ordnet man 5—600 000 Hölzchen und mehr in Rahmen). Die so gefassten Hölzer werden zunächst in eine 1 cm dicke Schicht von geschmolzenem (125—130° C. warmen) Schwefel getaucht, der sich in dünner Schicht in einer horizontalen Pfanne befindet und dann durch einen Ruck vom Ueberfluss von Schwefel befreit. Zur Herstellung der *Antischwefelhölzchen* röstet man die Hölzchen stark und taucht sie alsdann in eine 3 mm hohe Schicht von heissem Stearin oder Paraffin und lässt sie darin kurze Zeit stehen. — Die so mit Schwefel, mit einer Stearin- oder Paraffinkruste versehenen Hölzchen werden nun ganz kurze Zeit in eine 3 mm dicke Schicht der Phosphormischung getaucht. [Ein Vorschlag, diese gesundheitsgefährlichste Operation in einem verschlossenen Kasten mittelst maschineller Einrichtung vorzunehmen, hat lange Zeit hindurch keinen Eingang in die Praxis gefunden, ist aber neuerdings patentirt und wird von den Kgl. Fabrikinspectoren warm empfohlen.] Nach Hochstätter sind zum Betupfen von 1000 Hölzchen 15 g Zündmasse (mit 7 Proc. Phosphor), nach Pollack 31 g Zündmasse (von fast gleichem Gehalte) erforderlich. — Das Wasserdichtmachen geschieht durch Eintauchen der Köpfchen der fertigen Hölzer in eine Lösung von Colophonium in Alkohol, die sogen. Galvanisirung durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff (Bildung von Bleisulfid). — Als Wohlgeruch verwendet man meist Harzlösung, als Farbstoff, Englischroth, Ultramarin, Fuchsin u. s. w. — Die mit der Zündmasse u. s. w. versehenen Hölzchen werden (in den Rahmen) zum Trocknen in warme Räume auf Gestellen aufgehängt. — Die Zündkerzchen sind Zündhölzchen, bei denen sich an Stelle des Holzes Wachsstock (s. d.) befindet.

Durch Verarbeitung der beim Betupfen entstandenen Zündmassenabfälle kann man 1 Proc. von dem verbrauchten Phosphor wiedergewinnen.

---

*) Wird von Wiederhold sehr bestritten.

VI. Düngerfabrikation.*)

Allgemeines.

Allgemeines. Uebersicht. Wie das Wachsthum und die Erhaltung der Thiere von einer Nahrungszufuhr bedingt ist, so bedarf auch die Pflanze der Ernährung. Während aber das Thier nur organische Stoffe zu seiner Erhaltung verwenden kann, erzeugt die Pflanze aus unorganischen Stoffen organische und wird so nothwendiges Mittelglied zur Nutzbarmachung der todten Erdkruste für das Thier- und Menschenleben. Wasser, Kohlendioxyd, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kali, Magnesia, Kalk und Eisenoxyd bilden zusammen die Pflanzennahrung. Dieselbe wird den Pflanzen einestheils in der Luft (Kohlendioxyd), anderntheils im Boden dargeboten. Wenn ein wesentlicher Bestandtheil der Pflanzennahrung im Boden fehlt, oder in nicht hinreichender Menge vorhanden ist, stirbt die Pflanze ab oder verkümmert. Ein möglichst üppiges Wachsthum der Pflanze wird demnach dadurch erzielt, dass ihr eine genügende Menge sämmtlicher Nährstoffe in leicht aufnehmbarer Form zur Verfügung steht. Der Bedarf der Pflanze an Kohlendioxyd wird vollständig aus der Atmosphäre gedeckt. Eisenoxyd, Magnesia, Schwefelsäure und Kalk sind meist in selbst für intensive Kultur ausreichender Menge im Boden vorhanden, Phosphorsäure, Salpetersäure und Kali hingegen sind in den meisten Bodenarten nur in ungenügender Menge da. Grade diese drei Nährstoffe aber üben auf die qualitative und quantitative Entwickelung der Kulturpflanzen einen hervorragenden Einfluss aus. Darum hat man seit den vierziger Jahren nach ergiebigen Quellen jener Stoffe geforscht und auch reiche Lager phosphorsäure-,

*) Ausführlich in P. Wagner's Düngerfabrikation, Braunschweig 1878. — Verf. ist Herrn Dr. P. Wagner für dessen gütige, noch ausserdem gewährte Auskunft sehr verpflichtet.

stickstoff- und kalireichen Materials entdeckt, dessen sich die Industrie allmählich bemächtigt hat, um dasselbe in einen den Bedürfnissen der Landwirthschaft entsprechenden, concentrirten, wirksamen, haltbaren, pulverförmigen Landesdünger überzuführen.

Wirthschaftliches. Die Düngerfabrikation, deren Anfang in die vierziger Jahre fällt, zählt jetzt zu den bedeutenderen Industrien Deutschlands. Beispielsweise werden jährlich $27\frac{1}{2}$ 30 000 000 kg Mejillones-Guano nach Deutschland eingeführt. Der Salpeter-Export von Chili betrug 1872 200 000 t und ist noch im Steigen. Die Produktion von Ammonsulfat betrug 1871 in Europa etwa 42 500 t. An Peruguano sind in den letzten Jahren mehr als 500 000 t nach Europa, davon 75 000 t nach Deutschland jährlich gekommen. Die grösseste Menge davon wird in England und Frankreich verarbeitet. Nach einer im October 1871 angestellten Untersuchung sollen noch 7 681 500 cbm Peruguano vorhanden sein (1 cbm ungefähr gleich eine Tonne). Dieser Schätzung ist aber kein zu grosser Werth beizulegen, da es unmöglich ist, die Bodengestalt unter der Guanodecke sicher zu erkennen.

Erzeugniss. 1) Phosphorsäurehaltige, 2) stickstoffhaltige, 3) phosphorsäure- und stickstoffhaltige, 4) kalihaltige Düngmittel, 5) Latrinendünger (Poudrette).

Rohstoff. 1) Mineralische Salze (Phosphatgesteine, Kalisalze der Stassfurter und Kaluszer Bergwerke, Chilisalpeter), 2) Ueberreste thierischer Ablagerungen (die verschiedenen Guanosorten), 3) thierische Abfälle (Knochen, Knochenasche, Fleisch, Blut, Harn), 4) gewerbliche Abfälle (Knochenkohle, Leder, Gaswasser), 5) Auswurfstoffe der Städtebewohner.

Fabrikation. Dieselbe zerfällt in die Darstellung von 1) phosphorsäurehaltigen, 2) stickstoffhaltigen, 3) phosphorsäure- und stickstoffhaltigen, 4) kalihaltigen Düngmitteln. Dazu kommen 5) Latrinendünger (Poudrette).

Aufsicht s. bei den einzelnen Kapiteln.

1) Phosphorsäurehaltige Düngmittel.

Allgemeines. Wirthschaftliches s. allg. Th. d. Abh.

Erzeugniss. Superphosphat, eine gleichmässige, feinkörnige, trockene oder etwas feucht anzufühlende Masse von eigenthümlichem Geruche, mit weisser, grauer, rothbrauner, kaffeebrauner oder schwarzer Färbung. (Die Farbe

hängt ab von der der verwendeten Rohphosphate und etwaiger Zusätze.) Es kommt mit wechselnden Mengen von Phosphorsäure (4—22 Proc.) in den Handel. Die Hauptbestandtheile sind: Monocalciumphosphat, freie Phosphorsäure, Eisen- und Thonerdephosphat, krystallisirtes Magnesiumsulfat und folgende in Wasser schwer oder unlösliche Verbindungen: krystallisirtes Bicalciumphosphat mit wechselndem Gehalte von Eisenoxyd und Thonerde (sogenannte zurückgangene Phosphorsäure), Eisenoxyd, unaufgeschlossenes Phosphat, krystallisirtes Calciumsulfat, Kieselsäure und Silikate. [Im Handel ist es üblich, den Phosphorsäuregehalt in den aufgeschlossenen Phosphaten als P_2O_5, den der Rohphosphate als $(PO_4)_2Ca_3$, in beiden Fällen auf die Handelswaare von gegebenem Wassergehalt bezogen, anzugeben.]

Rohstoff. **A. Phosphate.** 1) Knochenphosphate (Knochenkohle, Leimkohle, Knochenasche), 2) Guanophosphate (die stickstofffreien, bzgw. stickstoffarmen Guanosorten), 3) Mineralphosphate. Knochenkohle s. Bd. I. 124. — Leimkohle wird als Nebenprodukt der Leimfabrikation durch Ausfällen des in den salzsauren Knochenauszug übergegangenen Calciumphosphates mittelst Zusatz von Aetzkalk gewonnen und gelangt als feines, weisses Pulver mit wechselndem Feuchtigkeitsgehalte in die Superphosphatfabriken. — Knochenasche wird seit einigen Jahren aus den baumlosen Grasebenen der La Plata-Staaten und der brasilianischen Provinz Rio Grande, wo Knochen als Brennmaterial benutzt werden, nach Europa eingeführt und als eins der vorzüglichsten Materialien der Superphosphatfabrikation geschätzt. [Die Einfuhr derselben ist im Abnehmen begriffen, weil die seit vielleicht 100 Jahren angehäuften Massen bald erschöpft sind.] — Grössere Bedeutung haben die Guanolager. Auf kleinen, in der Nähe des Aequators gelegenen, Koralleninseln, Felsplateaus der Meeresküste, sind im Laufe der Jahrtausende Ablagerungen von Vogelexcrementen, Eiern, Federn und Leichen entstanden. Unter Mitwirkung der heissen Sonne gingen die organischen Bestandtheile rasch in Verwesung über und verflüchtigten sich grösstentheils, während die anorganischen von dem Wasserstaube der Brandung niedergewaschen mit dem Korallenkalke in Berührung kamen und hauptsächlich das unlösliche Tricalciumphosphat bildeten. Mit den Namen ihrer Fundorte belegt, kommen jene Massen als Baker-, Mejillones-, Malden-Guano u. s. w. in den Handel. Die Guanosorten von den verschiedensten Fundorten sind ziemlich gleich zusammengesetzt. Sie enthalten die Phosphorsäure gewöhnlich als Tricalciumphosphat, nur der Mejillones-Guano enthält auch beachtenswerthe Mengen von leichterlöslichem Dicalciumphosphat. Der Phosphorsäuregehalt schwankt zwischen 35 u. 40 Proc. Die meisten Guanosorten enthalten auch noch 0,1—0,8 Proc. Stickstoff, der jedoch bei Berechnung des Düngerwerthes (mit Ausnahme des Peruguano, welcher bis zu 12 Proc. Stickstoff enthält, s. der stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Düngmittel) nicht in Betracht kommt. — Die Mineralphosphate haben erst in neuerer Zeit eine grosse Bedeutung gewonnen. Sie kommen sehr verbreitet,

jedoch nur an einzelnen Orten in so grosser Menge vor, dass ein Abbau der Lager sich lohnt. In Folge ihrer Harte und weniger günstigen Zusammensetzung stellen sich der Ueberführung in Superphosphat mehr Schwierigkeiten entgegen, als beim Guano. Hieher gehoren der Apatit-, Estremadura- und Nassauer-Phosphorit (letzterer mit 25—32 Proc. $PO(OH)_3$). [Aehnlich zusammengesetzt sind die, in nierenförmigen Konkretionen vorkommenden, Knollenphosphate, von denen sich bedeutendere Massen zu Amberg in Bayern, bei Bamberg, im badischen, württemberger und allgäuer Jura finden. Ein bedeutenderes Lager ist neuerdings auch in Russisch-Podolien aufgedeckt.]

B. Schwefelsäure. Dieselbe wird aus ökonomischen Rücksichten, wenn sie nicht aus einer nahegelegenen Fabrik, oder als Abfallsäure aus einer Anilinfabrik billig bezogen werden kann, in allen Superphosphatfabriken selbst erzeugt.

Fabrikation. Uebersicht. Das unlösliche Tricalciumphosphat wird durch Schwefelsäure in leicht lösliches Monocalciumphosphat und freie Phosphorsäure übergeführt. Das Rohphosphat muss also mit einer etwas grösseren Menge von Schwefelsäure zersetzt werden, als zur Ueberführung sämmtlichen Tricalciumphosphats in Monocalciumphosphat erforderlich ist. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Tricalciumphosphat bildet sich zunächst freie Phosphorsäure und (allmählich auskrystallisirendes) Calciumsulfat, worauf sich ein Theil der freien Phosphorsäure mit dem Reste des unaufgeschlossenen Tricalciumphosphates verbindet. I) $3\,(PO_4)_2\,Ca_3 + 3\,SO_2\,(OH)_2 = 4\,PO\,(OH)_3 + (PO_4)_2\,Ca_3 + 3\,SO_2\,.\,O_2\,Ca$. — II) $(PO_4)_2\,Ca_3 + 4\,PO\,(OH)_3 = 3\,PO\,(OH)_2\,O\,.\,Ca\,.\,O\,.\,PO\,(OH)_2$ Der erste Process verlauft schnell und vollständig, der zweite geht wegen der weniger energischen Wirkung der Phosphorsaure langsamer von statten, er gelingt um so besser, je feiner das Rohmaterial vertheilt war. [Eine möglichst weit geführte Zerkleinerung ist daher Hauptbedingung für die Fabrikation.] Ausser dem Calciumphosphat kommen in den Rohphosphaten noch Calcium- und Magnesiumcarbonat, Calciumfluorid, und -chlorid, Eisenoxyd und Thonerdesilikat vor. Da Schwefelsaure auch auf diese Basen einwirkt, ist es nothwendig durch eine Untersuchung festzustellen, wieviel Schwefelsäure zur Neutralisirung aller dieser Basen erforderlich ist.

Ausführung. Die Phosphate werden zunächst auf der Steinbrechmaschine bis zu Nussgrösse zerkleinert, dann durch die Grobkornwalze in erbsengrosse Stückchen verwandelt und auf der Trott- oder Phosphoritmühle fein gemahlen. Das feingemahlene Rohmaterial wird entweder in gemauerten Gruben, oder in hölzernen mit Blei

ausgelegten Kasten, oder (jetzt am häufigsten) in s. g. **Mischmaschinen** mit der Schwefelsäure gemischt. Diese letzteren bestehen aus einem schrägliegenden, mit Blei ausgelegten Cylinder, in welchem sich eine, mit Flügeln von Blei besetzte, Axe dreht. In die am obern Ende befindliche, trichterförmige Oeffnung gelangt mit Hülfe eines s. g. „Distributors" Phosphatmehl und Schwefelsäure im geeigneten Verhältniss. Am untern Ende fliesst das Superphosphat in Form eines dünnen Breies fertig ab. Diese Masse wird auf einen Haufen geschüttet, einige Tage zur Erhärtung liegen gelassen und dann mit Hülfe des Desintegrators zu feinem Pulver zerkleinert. Der Desintegrator besteht aus 2 bis 4 concentrisch drehbaren, aus starken Eisenstäben gebildeten Trommeln, die sich in entgegengesetzter Richtung zu einander drehen. In die innern wird das Material eingeschüttet, mit starker Kraft gegen die Eisenstäbe geschleudert, wodurch es in kleinere, die Zwischenräume der Stäbe durchdringende, Stücke zerfällt, welche nun gegen die Stäbe der in entgegengesetzter Richtung rotirenden, zweiten Trommel geworfen werden u. s. f. Das fertige Superphosphat wird in Fässer mit 100 kg oder in Säcke mit 50—100 kg verpackt.

Aufsicht. Bestimmung des **Phosphorsäuregehaltes** in *Rohphosphaten* und *aufgeschlossenen Phosphaten.* Zur Entnahme einer Durchschnittsprobe bedient man sich des sogenannten Probeziehers. Derselbe ist ein 60 cm langer, 3 cm breiter, halbkreisförmig geschlossener Löffel von Eisenblech, unten mit einer Spitze, oben mit einem Handgriffe versehen. Mit diesem Probezieher sticht man in den Haufen, dreht ihn herum, zieht ihn langsam heraus und entleert ihn in ein geeignetes Gefäss. In diesem werden mehrere auf die angegebene Weise genommene Proben gemischt und ein kleiner Theil dieser Mischung zur Untersuchung verwendet. — Bei der Untersuchung der Superphosphate kommt die in Wasser lösliche, die unaufgeschlossene und die Gesammt-Phosphorsäure, bei der Untersuchung der Rohphosphate nur die letztere in Betracht. Um die Gesammt-Phosphorsäure zu bestimmen, wird die Substanz mit Salz- oder Salpetersäure gekocht und in der Lösung, je nachdem Eisenoxyd und Thonerde vorhanden oder nicht vorhanden sind, durch Titration mit Uranlösung oder nach der Molybdänmethode die Phosphorsäure bestimmt. Die wasserlösliche Phosphorsäure der Superphosphate ermittelt man in einem wässrigen Auszuge derselben unter Anwendung einer der genannten Bestimmungsmethoden. Soll auch die unaufgeschlossene Phosphorsäure in Superphosphaten bestimmt werden, so erschöpft man die Substanz zunächst mit Wasser, darauf mit einer Lösung von citronsaurem Ammon und behandelt den Rückstand wie bei der Bestimmung der Gesammt-Phosphorsäure mit Salzsäure u. s. w. Addirt man den Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure zu dem an unaufgeschlossener und zieht die Summe von dem gesammten Phosphorsäure-Gehalte des Superphosphats ab, so findet man den Gehalt an sogenannter zurückgegangener (in citronsaurem Ammon löslicher) Phosphorsäure.

2) Stickstoffhaltige Düngmittel.

Allgemeines s. allg. Th. d. Ab.

Erzeugniss. Chilisalpeter, Ammonsulfat (und organische Substanzen wie Blut-, Fleisch- und Ledermehl). Chilisalpeter s. Bd. I. 315. — Das Ammonsulfat des Handels ist eine weisse, bald fein, bald grob krystallisirte, mitunter auch graue oder bräunliche Masse mit 20 Proc. Stickstoff. Mit Ammonrhodanid verunreinigtes Ammonsulfat ist unbrauchbar. — Blutmehl ist von rothbrauner Farbe und enthält 14—15 Proc. Stickstoff. — Ledermehl enthält 9—10 Proc., häufig auch nur 4—5 Proc.

Rohstoff und Fabrikation des *Salpeters* s. Bd. I. 361, des *Ammonsulfats* s. Bd. I. 131 f. und 456. *Verarbeitung von Blut und anderen thierischen Abfällen.* Zur Gewinnung von Blutmehl wird Blut in einem hölzernen Bottich oder eisernen Kasten, in welchem sich etwa 50 cm über dem Boden ein mit weitmaschigem Gewebe oder Weidengeflechte bedeckter Siebboden befindet, gefüllt und Dampf eingelassen, bis das Eiweiss des Blutes geronnen ist. Letzteres wird nach Ablauf des Blutwassers getrocknet und gewaschen. (Ausbeute 20 Proc. des frischen Blutes.) Nach einem anderen Verfahren wird das Blut mit 3 Proc. (nach Birnbaum 1,3 Proc.) gebranntem Kalk gemengt, wodurch es ohne Serumabscheidung zu einem Kuchen erstarrt, der schnell an der Luft trocknet und ein sich gut conservirendes Pulver liefert. Thierische Abfälle und das Fleisch gefallener Thiere werden ähnlich wie Blut verarbeitet, zunächst stark gekocht, wobei etwas Fett als Nebenprodukt gewonnen wird, darauf getrocknet und gemahlen. — Lederabfälle werden gleichfalls scharf getrocknet und darauf mit dem sogenannten Reisswolfe von M. Friedrich in Plagwitz-Leipzig, der nach Art des Desintegrators s. o. construirt ist, nur dass jede Schlagstange mit einer Reihe stählerner Zähne besetzt ist, fein gepulvert.

Aufsicht. Salpeter und **Ammoniak** s. Bd. I. 336 bzgw. 134. Der Stickstoff wird entweder nach der Methode von Varrentrapp-Will-Péligot, nach Dumas, oder, wenn derselbe als Ammoniak vorhanden ist, nach Knop (Modifikation von P. Wagner) mit Natriumhypobromit (Br O Na) oder durch Destillation mit Kalilauge bestimmt. Den Feuchtigkeitsgehalt ermittelt man auf bekanntem Wege.

3) Stickstoff- und phosphorsäurehaltige Düngmittel.

Allgemeines s. allg. Th. d. Abschn.

Erzeugniss. Peruguano, Knochenmehl, Fischmehl, Fleischmehl. Der aufgeschlossene Peruguano kommt

als ein braunes, eigenthümlich riechendes, feuchtes Pulver mit einem garantirten Gehalte von 9 Proc. leichtlöslicher Phosphorsäure und 7 Proc. Stickstoff (hauptsächlich als Ammonsulfat, Harnsäure und andere organische Verbindungen) in den Handel. — Knochenmehl enthält durchschnittlich 20—24 Proc. Phosphorsäure und 3—5 Proc. Stickstoff. Es kommt theils in ungedämpftem grobpulverigen, theils in gedämpftem feinpulverigen, theils endlich in aufgeschlossenem Zustande in den Handel. — Fischmehl von Norwegen enthält durchschnittlich 12—16 Proc. Phosphorsäure und 7—9 Proc. Stickstoff.

Rohstoff. Zur Darstellung von *aufgeschlossenem Peruguano* dient roher Peruguano, eine braune, eigenthümlich riechende, leicht zu Pulver zerdrückbare, mit wenig härteren Knollen untermischte Masse. Er ist ebenso entstanden wie der oben beschriebene Guano, nur dass bei ihm die Zersetzung der organischen Theile noch nicht so weit vorgerückt ist, er findet sich in grossen Massen an der Küste und auf den Küsteninseln von Peru.

Zur *Knochenmehlfabrikation* dienen die bei der Knopf- und Messerfabrikation und die in den Knochenschrotfabriken gewonnenen Abfälle, sowie die in den genannten Industrien nicht verwendbaren loseren Knochentheile. — Zur *Fischmehlfabrikation* werden die Abfälle der an der Norwegischen Küste in grossartigem Maassstabe betriebenen Fischfangsindustrie verwandt. — *Fleischmehl* wird aus den Rückständen der Fleischextraktfabrikation zu Fray Bentos, sowie aus den Kadavern gefallener Thiere und den Abfällen der Schlachtereien bereitet.

Fabrikation. Aufgeschlossener Peruguano. Die Aufschliessung des Peruguano geschieht gerade so wie die des Mejillones-Guano (S. 145). Das Tricalciumphosphat wird durch Schwefelsäure in Monocalciumphosphat u. s. w. übergeführt. Die Ammonverbindungen gehen dabei in Ammonsulfat, das harnsaure Ammon in Ammonsulfat und freie Harnsäure über, letztere theilweise ebenfalls in Ammonsulfat.

Gedämpftes und aufgeschlossenes Knochenmehl. Die durch Kochen in Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Salzsäure vom Fette befreiten Knochen werden behufs leichterer Pulverisirung gedämpft. Der Knochendämpfapparat besteht aus einem Cylinder von starkem Eisenblech, über dessen Boden in einiger Höhe sich ein zweiter durchlocherter Boden zur Aufnahme der Knochen befindet. Der Dampf wird oben in den Cylinder eingelassen, das kondensirte Wasser kann unten durch einen Hahn abgezogen werden. Die Knochen werden gewöhnlich dem Dampfe 4 Stunden lang unter einem Drucke von 4 Atmosphären ausgesetzt. Nachdem dieselben dann auf Darren vollständig getrocknet sind, können sie wegen ihrer Sprödigkeit leicht zu einem feinen Pulver gemahlen werden. In dieser Form kommt das Fabrikat als „gedämpftes Knochenmehl" in den Handel (s. Erzeugniss); es wird

aber auch häufig mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Aufschliessung geschieht wie bei der Superphosphatfabrikation beschrieben, nur nimmt man wegen der zu dickflüssigen Konsistenz der Masse die Mengung des Mehls mit der Säure nicht in Mischmaschinen, sondern in Gruben oder Bleibehaltern vor.

Fischmehl. Die Fabrikation des Fischmehls ist der der gedämpften Knochen ähnlich. Bei dem Dampfen der Fischmassen in dem dort beschriebenen Dämpfer würden sich aber dieselben so fest aufeinander legen, dass der Dampf nicht vollständig hindurchdringen könnte, darum wendet man hier einen horizontalliegenden Cylinder an, in dem sich ein innerer, durchlöcherter, mit den Fischen gefüllter Cylinder dreht. Die gedampften Fischmassen sind so wasserreich, dass man sie durch hydraulische Pressen oder Centrifugen entwässern muss, bevor sie gedarrt werden. Gedarrt lassen sie sich leicht pulverisiren. — **Fleischmehl** wird in ganz analoger Weise wie Fischmehl bereitet.

Aufsicht. Bestimmung der Phosphorsäure und des Stickstoffs, sowie des Wassergehaltes s. 145 ff.

4) Kalihaltige Düngmittel.

Erzeugniss. Kaliumchlorid, Bikaliumsulfat und Kalium-Magnesiumsulfat mit etwas Natriumchlorid s. Bd. I. 311, 312, 328. **Rohstoff, Fabrikation, Aufsicht** s. Bd. I. 337.

5) Latrinendünger (Poudrette).

Die städtischen Latrinen auf rentable Weise in einen pulverigen Handelsdünger überzuführen, ist erst in neuester Zeit, besonders durch die erfolgreichen Versuche von Liernour gelungen. Bei dem in Dortrecht im Grossen ausgeführten Versuche wurde die nach Liernour's Verfahren der Stadt entzogene Latrine zur Fixirung des Ammoniaks mit Schwefelsäure versetzt, darauf im Vakuum (unter Zerstörung der entweichenden, übelriechenden Gase durch Feuer) abgedampft und endlich mittelst einer Vertheilungsmaschine auf rotirende, mit Dampf geheizte Cylinder gebracht und von diesen mit einer Bürstenwalze als trockenes Pulver abgekratzt. Die so gewonnene Poudrette ist ein schwärzliches, trockenes Pulver mit durchschnittlich $7^1/_2$ Proc. Stickstoff, $2^1/_2$ Proc. Phosphorsäure und 3 Proc. Kali. Die Fabrikationskosten sollen kaum die Hälfte vom Marktpreise des Produktes betragen.

VII. Schwefelkohlenstoff.*)

Allgemeines. Der Schwefelkohlenstoff, welcher bis vor Kurzem fast ausschliesslich zum Ausziehen von Fett und Oel gebraucht wurde, gewinnt in neuerer Zeit auch zur Herstellung von Präparaten zur Bekämpfung der Reblaus (Xanthogenaten) und, von Cl. Winkler angeregt, zur Gewinnung von dünn vertheiltem, erdigem Schwefel Bedeutung. — Die Fabrikation ist für die Nachbarschaft in Folge der entweichenden Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase sehr lästig; sie ist überhaupt noch sehr besserungsbedürftig. — Der Preis des Schwefelkohlenstoffes ist seit 1840 um das Hundertfache heruntergegangen.

Erzeugniss. Schwefelkohlenstoff, CS_2. Er kommt als eine übelriechende, nicht immer ganz farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit in den Handel. Chemisch reiner Schwefelkohlenstoff riecht angenehm ätherisch, der üble Geruch des käuflichen rührt von anderen Schwefelverbindungen (mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) her und lässt sich durch Schütteln mit Quecksilber oder etwas Quecksilberchlorid beseitigen.

Haupteigenschaften für Verwendung und Fabrikation sind das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs für Oele, Fette, Harze, Theer, Schwefel, Phosphor u. s. w., seine Schwerlöslichkeit in Wasser ($^1/_{1000}$), sein hohes Volumgewicht (1,268), sein niedriger Siedepunkt (46° C.), das hohe Volumgewicht seines Dampfes (38 auf Wasserstoff bezogen), seine niedrige Entzündungstemperatur (nach Braun bei 170° C., dieselbe liegt aber wahrscheinlich unter gewissen Umständen noch niedriger), seine Wirkung auf den thierischen Organismus.

*) Ausführlich in Braun's Artikel in Hofmann's Bericht über die Entwickelung u. s. w. der chem. Industrie.

Verwendung. Die ausgedehnteste Verwendung findet der Schwefelkohlenstoff als Extraktionsmittel für Fette und Oele, in neuerer Zeit (Cl. Winkler) auch für Schwefel aus schwefelhaltigen Erden (in Swoszowice bei Krakau; dort werden monatlich 25 t verbraucht). In neuerer Zeit ist er auch als solcher oder zu Xanthogenaten und ähnlichen Präparaten verarbeitet als Mittel zur Bekämpfung der Reblaus verwandt worden. Vorgeschlagen ist die Verwendung von Schwefelkohlenstoff ausserdem zur Extraction folgender fetthaltiger Abfallstoffe: 1) Werg und Lappen, welche beim Reinigen und Schmieren von Maschinentheilen benutzt sind (ausser der Fettgewinnung kommt dabei die Wiederherstellung der Lappen für den Gebrauch, sowie die Vermeidung von Feuersgefahr durch diese leicht feuerfangenden Gegenstande in Betracht). 2) Pressruckstande (Presslinge) der Oliven. 3) Pressruckstande der verschiedenen Oelsamen. Dieselben müssen sich für diesen Zweck mehr in einem wolligen als in einem mehlartigen Zustande befinden, um vom Schwefelkohlenstoffdampf überall leicht durchdrungen zu werden. Dies lasst sich durch Anwendung geeigneter Walzwerke erreichen. 4) fettreiche Knochen für die Knochenkohledarstellung; dieselben liefern dann 3 — 5 Proc. Fett mehr als bei dem gewöhnlichen Verfahren durch Kochen mit Wasser. 5) theerartiger Rückstand, welcher in der Stearinsäurefabrikation bei der Verseifung mit Schwefelsäure bleibt (18 — 20 Proc. gewinnbar). 6) an den Achsen der Wagen herausquellende Wagenschmiere (die Fettsauren werden aus derselben vorher durch Schwefelsäure abgeschieden). 7) Presslinge vom Ausschmelzen und Auspressen des Talges aus den Thierfetten. 8) Sägespahne, welche bei der Filtration von Oel benutzt wurden. 9) Rückstand, von der Raffination der Oele mit Schwefelsäure. 10) Presslinge der Cacaomasse. — [Bei der Extraktion von Wolle ist es schwierig, nach Entfernung des Fettes den Schwefelkohlenstoff aus der Wolle ohne Schadigung derselben wieder zu gewinnen. Heisse trockne Luft macht die Wolle hart und spröde, Dampf verfilzt sie; aber eine Mischung von Dampf und Luft (Braun) ist anwendbar.] Schwierig ist ferner die Wiedergewinnung des Schwefelkohlenstoffes aus der damit beladenen Luft (Braun gleichfalls [seiner Angabe nach] bis auf 0,25 kg auf 100 kg Wollabfälle gelungen.) — Ausserdem hat man Schwefelkohlenstoff zum Extrahiren von Gewürzen, Pfeffer u. dergl. (Bonière), zur Darstellung von Blutlaugensalz (Gélis), zur Vulkanisirung des Kautschuks u. s. w. in Vorschlag gebracht.

Rohstoff. Kohle und Schwefel, die erstere in Gestalt von möglichst kohlenstoffreicher Holzkohle oder von Koks, der letztere in raffinirtem Zustande. Beide Stoffe müssen moglichst rein sein, da ihre Verunreinigungen (Wasserstoff, Sauerstoff u. s. w.) Veranlassung zur Bildung der, von dem Schwefelkohlenstoffe nur schwer zu trennenden, ubelriechenden Beimengungen geben.

Fabrikation. Uebersicht. Schwefel und Kohle werden in geeigneten Gefässen bei mittlerer Rothgluth mit einander in Berührung gebracht. Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur drücken die Ausbeute herab. Den so gebildeten Schwefelkohlenstoff muss man dann noch vom beigemengten Schwefel (10 Proc. und mehr), von Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Schwefelverbindungen (in Summa 25 Proc. Verunreinigungen) befreien. Dies geschieht zum Theil durch Destillation. Eine selbst zwanzigmalige Wiederholung dieses Verfahrens liefert aber kein reines Erzeugniss. Man destillirt den Schwefelkohlenstoff daher wiederholt mit Aetznatron, Kalk, Chlorwasser, Chlorkalk u. s. w., am erfolgreichsten (Braun) aus reinem Oel. — Das ganze Fabrikations-Verfahren ist, was Ausbeute, Abnutzung der Apparate und Belästigung der Arbeiter betrifft, noch sehr verbesserungsfähig. Grosse Verdienste um Ausbildung desselben haben sich erworben: Deiss, Seyfferth, Heil und in neuerer Zeit namentlich Braun.

Der *Vorschlag* R. v. Wagner's, den Schwefelkohlenstoff durch Destillation von Schwefelmetallen mit Kohle zu gewinnen, ist im Grossen noch nicht zur Ausführung gekommen.

Ausführung. *Apparat.* Die verschiedenen, angewandten Apparate besitzen eine grosse Aehnlichkeit mit einander. Sie bestehen sämmtlich aus senkrecht in den Ofen eingemauerten, gusseisernen Retorten von 50—75 mm Wanddicke, bis zu 1 m Durchmesser und 2 m Höhe, welche neben dem Deckel 2 Oeffnungen haben. [Deiss hat durch Anbringen eines Rostes, auf etwa $^1/_4$ der Höhe, in der Retorte unten einen freien Raum zur Ansammlung der Rückstände von Kohle und Schwefel geschaffen, ähnlich dem Aschenraume eines gewöhnlichen Ofens.] Durch die eine Oeffnung in der Retorte geht ein gerades, an beiden Enden offenes Rohr bis fast auf den Boden, in die andere ist ein Rohr eingesetzt, das nach einem Kühlapparate führt. Letzterer ist so eingerichtet, dass er durch etwa in ihm erstarrenden Schwefel nicht verstopft wird und den stets auftretenden Gasen freien Abzug gestattet. Er besteht meist aus einer Reihe von Condensatoren, deren jeder einen Wasserbehälter bildet, in welchem eine Glocke mit zwei Oeffnungen im Deckel — die eine für die zuströmenden, die andere für die ausströmenden Dämpfe — schwimmt. Die Verbindung des Deckels mit der Glocke

geschieht mittelst eines durch einen vorstehenden Rand ermöglichten hydraulischen Verschlusses, der zugleich die Abkühlung befördert. — *Betrieb.* Nachdem die Retorte bis zum oberen Rande mit, womöglich kurz vorher ausgeglühter, Holzkohle (oder Koks) angefüllt ist, wird der Deckel aufgesetzt, die Verbindung mit dem Kühlapparate hergestellt und durch das unter der Retorte entzündete Feuer die Kohle in derselben zum Glühen gebracht. Dann wirft man durch das bis auf den Boden reichende Rohr Schwefel in Stücken ein. Das Rohr wird durch einen Stopfen von feuchtem Lehm oder dergleichen jedesmal sofort geschlossen. Der auf dem glühenden Retortenboden schnell verdampfende Schwefel durchstreicht die glühende Kohle von unten nach oben, verbindet sich mit Kohlenstoff und wird im Kühlapparate zu flüssigem Schwefelkohlenstoff verdichtet. Der Betrieb ist continuirlich; das Zuschütten des Schwefels findet ungefähr alle 10 Minuten statt, das der Kohle alle 12 bis 24 Stunden. In neuerer Zeit führt man den Schwefel als Dampf in die Retorte und ist dadurch in den Stand gesetzt, ihn in weniger reinem Zustande zu verwenden. — Ausbeute. Aus einer Retorte, welche 1000 bis 2000 kg schwer ist kann man 20 000 kg und mehr Schwefelkohlenstoff bereiten. Dabei verwandelt sich die Retorte unter erheblicher Vergrösserung des Volumens fast ganz in ein in verdünnter Säure sehr schwer lösliches Schwefeleisen. Bei unzweckmässiger Einmauerung oder schlechter Beschaffenheit des Eisens kann eine Retorte auch schon in wenigen Tagen unbrauchbar werden. — Versuche, mit dem Vortheile der eisernen Retorte die der gewöhnlichen, thönernen Gasretorte zu verbinden, indem man eine eiserne Retorte innen und aussen mit Thon fütterte, haben kein gutes Resultat ergeben, weil sich durch die Verwandlung des Eisens in Schwefeleisen das Volumen desselben sehr erheblich vergrössert und zur Bildung von Rissen u. s. w. Veranlassung giebt. Vielleicht würden gusseiserne emaillirte Retorten dauerhaft sein. — Die Rektifikation geschieht durch Destillation mit den obenerwähnten Reinigungsmitteln durch indirekten Dampf (das Nähere ist nicht allgemein bekannt).

Der grösste Uebelstand bei der Fabrikation ist das so oft nöthig werdende gänzliche Entleeren der Retorten, um die Rückstände von Kohle und Schwefel zu entfernen. Dies ist eine höchst unangenehme Arbeit, bei welcher die Arbeiter sehr der Hitze und den Dämpfen des brennenden Schwefelkohlenstoffes ausgesetzt sind, es verursacht auch erheblichen Material- und Zeitverlust.

Ein Galy, Cazalat und Huillard in England *patentirter*

Apparat zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffes besteht aus einer Retorte, in welcher durch Verbrennung eines Theiles der Kohle der Rest derselben zum Glühen kommt. Der Apparat wäre vorzüglich, wenn durch die Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff Wärme frei würde. Es wird aber Wärme gebunden, so dass es zu oft nöthig ist, den Luftzutritt zu erneuern. Bei jedem Wechsel geht, wenn auch gefährliche Explosionen nicht vorkommen (der Schwefelkohlenstoffdampf entzündet sich sofort, ehe eine schädliche Mischung mit Luft stattfinden kann), eine erhebliche Menge Schwefel verloren oder wird doch nur als Brennmaterial verwendet. Daher hat der Apparat trotz seiner Vortheile keine Verbreitung gefunden.

VIII. Fettindustrie.*)

Uebersicht.

Erzeugniss. I. Fette und Oele. Man benutzt sie als Nahrungsmittel, als Leuchtstoff zur Darstellung von Pflastern, Firnissen u. s. w. (Kapitel 1); II. halbflüssige, aus frischem Rindsfett abgeschiedene Fette. Sie werden zur Darstellung von Kunstbutter verwandt (Kap. 2); III. feste (starre) Fettsäuren (Stearin, Kap. 3); dieselben dienen zur Herstellung von Kerzen (Kap. 4); IV. Alkalisalze von vorherrschend halbflüssigen und flüssigen Fettsäuren (Seifen, Kap. 5); V. Glycerin, innerhalb der Stearinfabrikation gewonnen, wird zu verschiedenen Zwecken verwandt (Kap. 3).

Rohstoff. Den Ausgangspunkt dieser Gruppe von Fabrikationen bilden die von der Natur gelieferten Fette (Fette und Oele). [Künstlich dargestellte Fette besitzen bis jetzt nur theoretische Bedeutung.]

Fabrikation. Zunächst wird das Fett aus den von der Natur gelieferten Thier- und Pflanzentheilen abgeschieden und gereinigt (Kap. 1), hierauf durch Wasser, Säuren oder Basen zerlegt in Glycerin, welches in Wasser auflöslich ist, und in Fettsäuren, welche darin unlöslich sind. Die Fettsäuren werden weiter in einen festen Antheil, der als Kerzenmaterial dient, und in einen flüssigen Theil gesondert (Kap. 3), den man auf Seife verarbeitet (Kap. 4). Da nun aber mehr Seife verbraucht wird, als obige, in erster Linie behufs Gewinnung von Kerzenmaterial ausge-

*) Verf. ist Hrn. Dr. Deite für gütige Auskunftertheilung sehr verpflichtet.

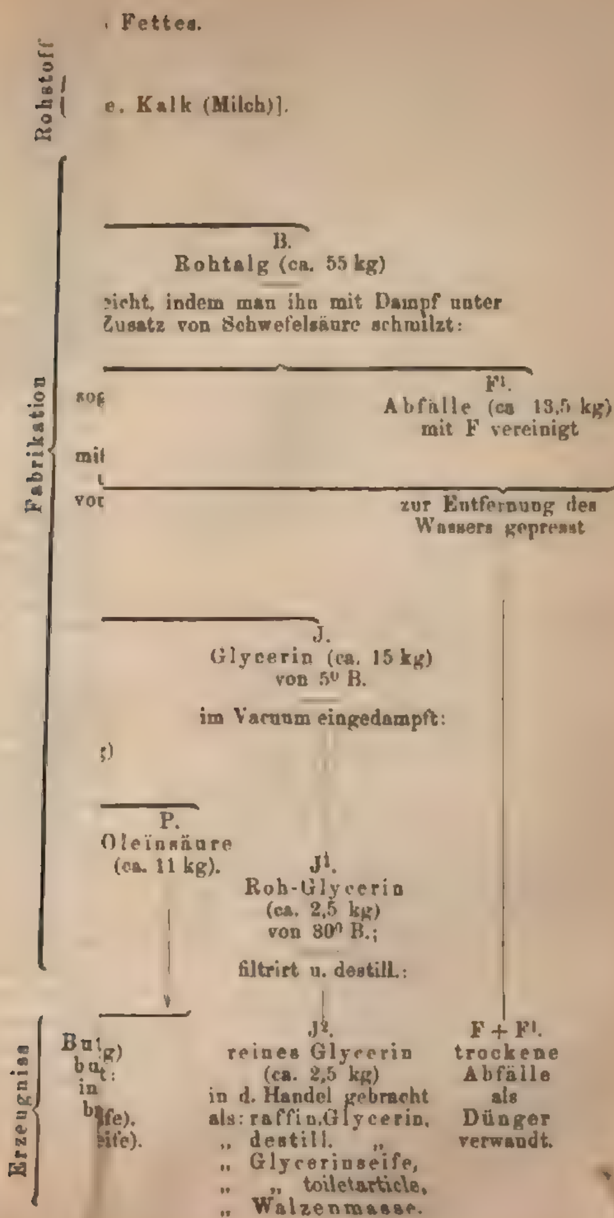
führte Spaltung liefert, so verarbeitet man den grösseren Theil der Fette unmittelbar auf Seife (Kap. 4). — Beim Rindstalg ist es zuweilen vortheilhaft, ihm die weniger consistenten Antheile behufs Verarbeitung auf Kunstbutter zu entziehen (Kap. 2) und nur den Rest in Fettsäure und Glycerin zu zerlegen (Kap. 3).

1) Fette und Oele.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Fette und Oele.

Zusammensetzung. Die Fette und Oele sind mit Ausnahme von Bestandtheilen des Wallraths und des Wachses Glyceride einbasischer Fettsäuren, namentlich der Stearin-, Palmitin- und Oleinsäure (nur die im Ricinusöl vorkommende Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ ist zweibasisch). Die Fette bilden daher vorwiegend ein Gemenge von Stearin, Palmitin und Olein; früher fasste man das Stearin und Palmitin als einen Körper (Margarin) auf. Der Nachweis, dass die Fette Aether des Glycerins sind, ist zuerst analytisch von Chevreul (1822), später auch synthetisch durch künstliche Bildung der Fette geliefert worden (Berthelot). — Der feste Theil des Wallrath enthalt Palmitinsäure-Cetyl-Aether ($C_{16}H_{33}O . OC_{16}H_{31}$), das vegetabilische Wachs Cerotinsäure-Ceryl-Aether ($C_{27}H_{55}O . OC_{27}H_{53}$). Das Bienenwachs besteht aus Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyl-Aether ($C_{30}H_{61}O . OC_{16}H_{31}$).

Beschaffenheit. Die Fette sind starr (Fette im engeren Sinne) oder flüssig (Oele) [oder weich (Schmalz)]; sie sind farblos oder gefärbt, in ganz reinem, frischem Zustande geruch- und geschmacklos. [Die im Handel vorkommenden besitzen meist einen unangenehmen, vom Ranzigwerden herrührenden Geruch und zeigen mitunter eine von der Raffinirung herrührende, saure Reaktion.] Sie erzeugen auf Papier einen bleibenden Fleck (Transparenz) und lassen sich nur zum Theil unzersetzt verflüchtigen. Von den ätherischen Oelen sind sie, abgesehen von der abweichenden Zusammensetzung, durch ihre Nichtflüchtigkeit (ätherische Oele erzeugen auf Papier keinen bleibenden Fleck), Geruchlosigkeit (ätherische Oele besitzen meist einen eigenthümlichen Geruch), Unlöslichkeit bezw. Schwerlöslichkeit in Alkohol unterschieden. Von den ihnen in manchen Eigenschaften ähnlichen festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche bei der trockenen Destillation der Brennstoffe entstehen (Paraffin, Solaröl u. s. w.) und sich in der mineralischen Natur finden (Petroleum),



Fettes.
Rohstoff
e. Kalk (Milch)].
Fabrikation
B.
Rohtalg (ca. 55 kg)
eicht, indem man ihn mit Dampf unter
Zusatz von Schwefelsäure schmilzt:
F[1].
Abfälle (ca 13,5 kg)
mit F vereinigt
zur Entfernung des
Wassers gepresst
J.
Glycerin (ca. 15 kg)
von 5° B.
im Vacuum eingedampft:
P.
Oleïnsäure
(ca. 11 kg).
J[1].
Roh-Glycerin
(ca. 2,5 kg)
von 30° B.;
filtrirt u. destill.:
Erzeugnisse
J[2].
reines Glycerin
(ca. 2,5 kg)
in d. Handel gebracht
als: raffin. Glycerin,
„ destill. „
„ Glycerinseife,
„ „ toiletarticle,
„ Walzenmasse.
F + F[1].
trockene
Abfälle
als
Dünger
verwandt.

sind sie dadurch verschieden, dass die letzteren sich unzersetzt destilliren lassen.

Das Fett ist um so fester, je mehr trocknes Futter die Thiere empfingen und je weiter entfernt von der Oberflache des Körpers es entnommen wurde. Mannliche Thiere liefern festeres Fett als weibliche. In warmen Gegenden lebende Thiere liefern ein festeres Fett als in kaltern wohnende. Winterfett ist besser als Sommerfett. Das Fett junger Thiere ist weiss, das alterer farbt sich gelb. Das Fett der Fleischfresser ist weich und besitzt einen eigenthümlichen Geruch, das der Wiederkauer ist fast ohne Geruch. — Die Fette sind ziemlich gleichartig zusammengesetzt 75,63 — 77,07 Proc. Kohlenstoff, 11,87 — 12,03 Proc. Wasserstoff, 11,24 — 12,50 Proc. Sauerstoff (E. Schulze und Reinecke). —

Die Oele (spec. Gew. 0,910 — 0,930, dasselbe nimmt mit dem Alter des Oeles zu) erleiden bei 250 — 300° Zersetzung. Sie werden durch das Licht gebleicht und durch die Luft verändert. Einige, s. g. trocknende Oele absorbiren kraftig Sauerstoff und erstarren dabei zu einer firnissartigen Masse [beim Zusammentreffen mit Untersalpetersaure erstarren sie nicht]. Die Sauerstoffaufnahme scheint durch die Gegenwart von Licht bedingt zu sein (Cloez). Andere (nicht trocknende Oele) werden an der Luft immer dickflüssiger und zeigen dann saure Reaktion (freie Fettsaure). Sie halten sich um so lauger unverandert, je reiner sie von Eiweissstoffen und von Wasser sind. Das Ranzigwerden rührt deshalb wahrscheinlich von einer Art von Gahrungsprocess her, der durch die dem Eiweiss beigemengten Fermente eingeleitet wird. — Manche Oele vereinigen sich mit Chlorschwefel zu einer durchsichtigen, gallertartigen, in manchen Beziehungen dem Kautschuck ähnlichen Masse. — Zu den nicht trocknenden Oelen (Glyceride der Oelsaure) gehören*): Olivenol von Olea europaea, Rüböl von Brassica campestris und napus, Kohlrapsöl von Brassica campestris oleifera, Sommerrübsenöl von Brassica praecox, Mandelöl von Amygdalus communis, Sesamöl von Sesamum orientale, Buchol von Fagus silvatica, Senföl von Sinapis nigra und arvensis, Erdnussol von Arachis hypogaea u. a. m. Zu den trocknenden Oelen*) gehoren: Leinöl von Linum usitatissimum, Nussöl von Corylus Avellana und Inglans regia, Mohnol von Papaver somniferum, Hanfol von Cannabis sativa, Ricinusöl von Ricinus communis, Kurbisöl von Cucurbita Pepo und Melopepo, Sonnenblumenöl von Helianthus annuus u. a. m.

Verwendung. Die Fette und Oele finden hauptsächlich als Nahrungs-, Genussmittel und als Leuchtstoff Anwendung, sie bilden den Hauptrohstoff für die Stearin- und Seifenfabrikation. — Auf die Eigenschaft der trocknenden Oele an der Luft auszutrocknen (s. o.) gründet sich ihre Hauptverwendung zur Herstellung der Firnisse und Malerfarben. Durch Erwärmen des Oels mit 7—8 Proc. Blei-

*) Muspratt's Chemie u. s. w.

oxyd, Manganoxyd, Zinkoxyd, Zinkvitriol, Magnesia werden die trocknenden Eigenschaften erhöht (Darstellung von Siccativ). Man erwärmt in der Regel so lange bis das Oel eine röthliche Farbung annimmt. Nach Liebig erreicht man durch dieses Verfahren die Zerstörung bezw. Abscheidung der schleimigen und eiweissartigen Stoffe, welche das Erharten beeinträchtigen. Auch nach Saussure handelt es sich dabei um die Beseitigung irgend eines im frischen Oele enthaltenen Stoffes, welcher die Absorption des Sauerstoffes verzögert. Dumas führt den Vorgang auf die Bildung fettsaurer (Blei-)Salze zurück. Liebig hält daher die Behandlung des Oeles auch in der Kalte für möglich, wodurch ein weniger gefarbtes Oel gewonnen werden würde. Nach ihm wird das Oel nur mit einer Mischung von Wasser, Bleiglätte und basisch-essigsaurem Blei geschüttelt. Chevreul hält eine Temperatur von 60° für ausreichend. Man arbeitet allgemein bei höherer Temperatur.

Eintheilung der Fette und Oele. Bezüglich dieser folgen wir der von Stohmann gewählten (Muspratt II, 1388). — I. Feste Fette. A. Glyceride. Vorwaltende Bestandtheile Stearin, Palmitin mit mehr oder weniger Olein; neben diesen die Glyceride der mannigfachsten Fettsäuren: Hammeltalg, Ochsentalg, Cocosnussöl, Palmöl, Muscatbutter, Schweineschmalz, Gansefett. B. Nicht-Glyceride. Vorwaltende Bestandtheile verschiedene Fettsäure-Aether und Alkohole: Bienenwachs, Vegetabilisches Wachs, der feste Theil des Wallraths. — II. Flüssige Fette oder Oele: A. Glyceride der Oelsaure (Nichttrocknende Oele.) Vorwaltender Bestandtheil Olein: Mandelol, Eieröl, Olivenöl u. s. w. B. Glyceride der Leinolsaure oder ahnlicher Sauren (Trocknende Oele): Leinöl, Mohnol, Hanföl u. s. w. C. Glyceride der Physetölsäure oder ähnlicher Säuren: Der flüssige Theil des Wallraths, die verschiedenen Fischthrane.

Nebenerzeugniss. Rückstände, wie Grieben, Oelkuchen u. s. w., welche als werthvolles Viehfutter verwandt werden.

Rohstoff. Fette. Das Thierreich liefert die Mehrzahl der festen, das Pflanzenreich die meisten flüssigen.

Das Fett findet sich im Pflanzenreiche am angehäuftesten in den Samen und Früchten. Alle Theile der Oelpflanzen enthalten Fett. Das in den Blättern u. s. w. gefundene scheint aber von dem in den Früchten und Samen verschieden und mehr wachsartiger Natur zu sein. Am fett-(öl-)reichsten sind die Cruciferen, dann folgen der Reihe nach die Drupaceen, Amentaceen, Solaneen. Der Gehalt an Fett wird ausserdem durch Klima, Kulturmethode u. s. w. beeinflusst. Oelgehalt der meist verarbeiteten Samenarten*): Lein 37,0 Proc., Raps 42,5 Proc., Hanf 33,6 Proc., Mohn

*) Muspratt's Chemie u. s. w.

41,0 Proc., Leindotter 30,0 Proc., Sonnenblume 23,6 Proc., Baumwolle 30,3 Proc., Sesam 37,0 Proc., Erdnuss 41,2 Proc.

Der thierische Körper enthält das Fett eingeschlossen im Zellgewebe (im Muskelfleisch, an den Eingeweiden, Nieren, Därmen u. s. w., unter der Haut, in den Höhlungen der Knochen). [Die in den Schädelhöhlungen mancher Fischarten sich findenden Fette, sowie das von den Bienen ausgeschiedene sind in ihrer Zusammensetzung von den übrigen verschieden (s. Erzeugniss).] Das Fett wird im thierischen Organismus aus Eiweiss gebildet, welches in Fett und eine stickstoffhaltige Verbindung zerfällt, die weiteren Zersetzungen unterliegt und den Körper schliesslich als Harnstoff verlässt.

Fabrikation. Uebersicht. Das Fett wird von den es begleitenden, mit ihm durchsetzten pflanzlichen oder thierischen Stoffen getrennt und darauf häufig noch einer Reinigung (Raffinirung) unterworfen. [Eine solche ist namentlich erforderlich, weil die eiweissartigen, schleimigen und färbenden Bestandtheile des Oels bei Verwendung desselben in Lampen, da sie nur unvollständig (unter Abscheidung von Kohle) verbrennen, den Docht verstopfen.]

Die *Abscheidung* der festen Fette geschieht in der Regel durch Ausschmelzen, die der flüssigen durch Auskochen, Auspressen oder Ausziehen mit solchen Lösungsmitteln, welche sich von dem Fette nachher leicht wieder trennen lassen (Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Aether). Das Ausziehen erschöpft das Material am vollständigsten. Das Ausschmelzen (namentlich für Talg angewandt) geschieht entweder mit oder ohne Zusatz von Wasser. Das erstere Verfahren eignet sich auch für die Gewinnung mancher Pflanzenfette, da hierbei die die Fetttheilchen einschliessenden Zellen zersprengt werden, so dass das Fett nun ausfliessen und sich an die Oberfläche der Flüssigkeit begeben kann, während die Pflanzentheile untersinken. Dem Auspressen geht meist eine Erwärmung der Masse voraus. Die Extraktion geschieht in der Regel mittelst Schwefelkohlenstoff (chemische Oelgewinnung). Ihr werden in Deutschland nur zerkleinerte Palmkerne, Raps und andere Oelfrüchte unterworfen.

Raffinirung. Das Verfahren der Raffinirung, von Thenard herrührend, und meist in besonderen Anstalten (Raffinerien) ausgeführt, besteht darin, durch Zusatz kleiner Mengen ($^3/_4$ bis 2 Proc.) conc. Schwefelsäure jene eiweissartigen Stoffe zu verkohlen und unlöslich zu machen. Die durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen Oele sind alle mehr oder weniger schwefelhaltig, und zwar um so mehr, je grössere Mengen Schwefelkohlenstoff man mit einer

und derselben Oelmenge in Berührung gebracht hat. Sie müssen durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) in der Wärme entschwefelt werden. (Ein Ueberschuss an Schwefelsäure ist zur Zersetzung der Zinkseife erforderlich.) Feinere Oele erwärmt man schliesslich noch mit Thierkohle ($^1/_2$—$1^1/_2$ Proc.).

Ausführung. *Ausschmelzen.* Bei diesem Verfahren geht dem eigentlichen Schmelzen eine Beseitigung der Verunreinigungen, selten eine Zerkleinerung voran, ihm folgt ein sog. Läuterungsprocess. Das Schmelzen wird entweder über freiem Feuer oder mittelst gespannten Dampfs vollzogen. Im ersteren Falle arbeitet man entweder (rohstes Verfahren) in offenen Kesseln (trocknes Schmelzen) oder in geschlossenen und leitet in diesem Falle die widrigriechenden, die Gesundheit schädigenden Gase und Dämpfe, welche von in Zersetzung begriffenen Hauttheilen u. s. w. herrühren, fort, um sie in geeigneter Weise zu zerstören. Bei der Anwendung von Dampf in hermetisch geschlossenen Gefässen braucht in letzterer Beziehung keine Vorsorge getroffen zu werden. *Betrieb.* Beim s. g. trockenen Schmelzen wird die Masse stets gerührt und bis zum Sieden der von den Zellen eingeschlossenen Wassermengen erhitzt. Hiebei zersprengen die Dämpfe die Zellen und das Fett fliesst aus. Man lässt die Masse sich klären, wobei die Hauttheile niedersinken und das Fett an die Oberfläche steigt. Es wird durch Blechsiebe ausgeschöpft und durch Säcke aus groben Leinen filtrirt. Die zurückbleibenden „Griefen“ oder „Grieben“ presst man zuletzt, um das von ihnen noch aufgesogen gehaltene Fett zu gewinnen. Zur Zerstörung der belästigenden Gase und Dämpfe sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden. Dieselben laufen alle darauf hinaus, eine zweckmässige Verbrennung zu erzielen, sie erreichen aber insgesammt dies Ziel nur unvollkommen. Ebenso unzulänglich erweisen sich die Bemühungen, durch Zusatz von Schwefelsäure, Natronlauge u. s. w. beim Schmelzen der Bildung jener Gase vorzubeugen. — Beim Ausschmelzen mit gespanntem Dampfe wird stets etwas Säure oder auch wohl Alkali (Evrard) zugesetzt. Der Vorgang geht in cylindrischen Gefässen aus Eisenblech und zwar entweder mit direktem Dampfe (meist in Deutschland), indem derselbe die Fettmasse durchdringt, oder indirekt (meist in Frankreich), indem der Dampf ein System von Schlangenröhren durchzieht, von statten. Bei einem Drucke von 4—5 Atmosphären soll sich der Process in einer Stunde beendigen lassen. (H. L. Buff). — Zur Läuterung des ausgeschmolzenen Talgs wird derselbe noch einmal mit Wasser, dem man häufig etwas Kochsalz oder Alaun zusetzt, etwa 1 Stunde lang gekocht; bei der darauffolgenden Ruhe setzen sich die noch eingeschlossenen Hauttheile u. s. w. zu Boden. Man kann auch einfach das noch heisse Fett aus dem ersten Schmelzkessel in einem zweiten, gleich mit siedendem Wasser zusammenbringen. Ferner sind Zusätze von sehr verdünnter Salpetersäure, von Hausenblase, von Kaliumchromat und Schwefelsäure (zum Bleichen) in Vorschlag gebracht. Häufig erzielt man ein weisses Aussehen durch s. g. „Bläuen“ mit

Indigo. — Das sehr wirksame Läuterungsverfahren von **Castelhaz**, welches selbst ranzigen Talg zur Speisebereitung brauchbar macht, besteht darin, denselben wiederholt durch eine sehr schwache Sodalösung (2—4 Proc.) zunächst in Emulsion überzuführen, aufzukochen und aus dieser Emulsion das Fett durch Verdünnung mit Wasser wieder abzuscheiden.

Auspressen. Die sorgfältig gereinigten Samen werden zunächst zerquetscht (Zerreissen der Samenhülsen, Zerdrücken der Kerne), darauf zur Erhöhung der Feinheit gemahlen und dann meist (alle an schleimigen Substanzen reichen Oele), um das Eiweiss zum Gerinnen zu bringen und das Oel leichtflüssiger zu machen, vorsichtig (um Zersetzung zu vermeiden) erwärmt. Bei Darstellung der besten Oelarten vermeidet man jede Erwärmung (kalt geschlagenes Oel). Endlich wird wiederholt gepresst. Das beim ersten Pressen erhaltene, durch feineren Geschmack vor den späteren Sorten ausgezeichnete Oel heisst Jungfernöl. *Betrieb.* Das Zerquetschen, ursprünglich durch ein Stampfwerk (holländische Mühle) bewirkt, geschieht jetzt fast allgemein durch zwei horizontal liegende, gusseiserne Walzen, von denen die eine, um mehr ein Zerreissen als ein Zerdrücken der Samen zu erreichen, einen grösseren Durchmesser besitzt als die andere, oder etwas rascher gedreht wird als jene. Die weitere „Pulverisirung" erfolgt durch einen Kollergang, das Erwärmen in geeigneten Pfannen durch direkte Feuerung oder (besser, weil dadurch eine Ueberhitzung vermieden wird) durch Dampf. Zum Pressen wird die zerquetschte Masse in (meist wollene) Tücher geschlagen, die man noch mit solchen aus Pferdehaar umgiebt. Der Vorgang selbst, früher in Keilpressen vorgenommen, geschieht jetzt mehr und mehr in hydraulischen. Die zurückbleibenden Oelkuchen werden noch einmal (mitunter dreimal) unter Zusatz von Wasser gemahlen und gepresst. — Von anderen zur Erleichterung des Pressens in Vorschlag gebrachten Methoden schreibt die von Bessemer und Heywood (London) vor, den gemahlenen Samen durch ein poröses Gefäss, welches nur das Oel durchfliessen lässt, die Samenhüllen u. s. w. dagegen zurückhält (einen Schlauch aus Wollenzeug, der einen Cylinder von Drahtgeflecht umschliesst) hindurch zu pressen. — Auch die Anwendung von Wasser beim Pressen, Behandlung der Samen mit verdünnter Säure vor dem Pressen u. s. w. sind in Vorschlag gebracht worden.

Extraktion. Das Verfahren besteht in 1) dem Auflösen und Verdrängen des Fettes durch Schwefelkohlenstoff (Petroleumäther, Aether) bis zur annähernden Erschöpfung des Rückstandes (auf $2^1/_2$ Proc.) und in 2) der Wiedergewinnung des Lösungsmittels aus dem Oele wie aus den entfetteten Stoffen durch Destillation. — In Deutschland wird gegenwärtig hierzu noch meist Schwefelkohlenstoff angewandt. Der flüch-

tigste Bestandtheil des Rohpetroleums (Petroleumäther) ist weniger geeignet, er löst weit geringere Mengen von Fett als Schwefelkohlenstoff und ist auch mitunter z. B. für Abfälle, welche feucht gelegen haben, sehr alt sind, klebriges Fett enthalten und sich durch Schwefelkohlenstoff noch gut ausziehen lassen, nicht zu gebrauchen. Die Apparate und der Betrieb sind weniger einfach, als bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff. Mehrere Fabriken (z. B. eine in Harburg) arbeiten damit. [Auch Fuselöl (Richter) und neuerdings Aether (Braun) hat man zur Extraktion in Vorschlag gebracht.] — Für die Verwendung von Schwefelkohlenstoff ist erforderlich, dass der Samen gut gequetscht (nicht aber gepulvert) sei. Alter Samen muss, weil die Zellenwände mehr oder weniger eingetrocknet sind, stärker gequetscht werden als frischer. Je trockner, frischer und reifer die Samen sind, um so vollständiger ist die Extraktion. Bei 6° ist das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs sehr gering, es steigt mit der Temperatur, bei 20° wird das Verfahren aber durch die starke Verdunstung schon gefährlich. — Früher hatte man ein Vorurtheil gegen die bei der Extraktion gewonnenen Rückstände (Oelkuchen); gegenwärtig ist dasselbe aber vollkommen überwunden, die Oelkuchen sind (wenigstens im Geruch) so gut wie die bei anderen Verfahren gewonnenen.

Die Ausführung*) geschieht methodisch und zwar in einem Systeme von miteinander communicirenden Cylindern aus luftdicht genietetem Eisenbleche, in welche auf Siebdoppelboden das, durch schwere Walzen auf einem Kollergange sorgfältig zerquetschte und auf Dampftrockenpfannen getrocknete Material gebracht wird. Das Verdrängen des Oeles geschieht entweder von unten nach oben (Deiss) oder von oben nach unten (Deprat). Das Verfahren Lunge's, den Schwefelkohlenstoff dampfförmig in den zu extrahirenden Stoff einzuführen, hat keinen Eingang gefunden. Die Bewegung des Schwefelkohlenstoffs aus einem niederen Gefässe in ein höher stehendes kann entweder durch direktes Pumpen geschehen (Heyl) oder durch Heben des niederen Gefässes über das andere (Deiss), oder durch Wasserdruck (Löwenberg), oder durch Luftverdünnung (Braun), oder auch durch Condensiren der Schwefelkohlenstoffes in dem höchsten Gefässe, so

*) Siehe Braun's Artikel in Hofmann's Ber. über die Entw. d. chem. Ind.

dass er als Flüssigkeit nur abwärts zu gehen hat (Braun). Das Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus dem extrahirten Rückstande vollzieht man entweder mit Wasserdampf von oben oder von unten, oder mit heisser Luft oder auch mit einem Gemische von Wasserdampf und Luft. Mit kochendem Wasser ist die Ausführung trotz der grossen Temperaturdifferenz zwischen den Siedepunkten des Schwefelkohlenstoffs und des Wassers ganz unmöglich. Das Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus der Oellösung geschieht (in aus Eisenblech gefertigten Blasen) anfangs mit indirektem Dampfe (doppelter Boden oder Schlange), zuletzt mit direktem Dampfe. — Bei der Construktion der verschiedenen Apparate hat man in erster Linie entweder möglichste Einfachheit oder möglichste Vollkommenheit erstrebt. Während der Apparat von Deiss nur aus einem Extraktionsgefässe, einem Reservoir und einem Destillationsgefässe mit einer Kühleinrichtung besteht, arbeitet Heyl in Berlin (der in Deutschland mehrere Fabriken eingerichtet hat) mit 8 Extraktionsgefässen (aus Gusseisen), welche der Schwefelkohlenstoff von einem höher belegenen Behälter aus nach einander (unten eintretend oben in das nächste Gefäss sich ergiessend) durchfliesst. Diese Behälter werden durch Kippen entleert. Dadurch, sowie durch nicht ganz dichten Verschluss, haben die Arbeiter viel von Schwefelkohlenstoffdampf zu leiden. Braun hat bei seiner Anlage diese Uebelstände in der Weise erfolglich vermieden, dass er 1) die Extraktionsgefässe durch Emporheben eines unten eingelegten Siebbodens mit dem gesammten Inhalte entleert, dieses Emporheben geschieht durch eine an dem Siebboden befindliche Stange; und dass er 2) den Gang des Schwefelkohlenstoffs durch eine Luftpumpe, welche ihn ansaugt, bzgw. fortdrückt, regulirt. Dadurch, dass die von der Pumpe angesogene, stets Schwefelkohlenstoffdampf enthaltende Luft immer in ein anderes Gefäss gepresst wird, um hier einen Druck auszuüben und nie in die Luft entweicht, sind Verluste an Schwefelkohlenstoff sehr eingeschränkt (auf $^{3}/_{4}$ Proc. des gewonnenen Oels).

Läuterung (Raffinirung) der Oele. Bei der Behandlung des Oels mit Schwefelsäure scheiden sich die eiweissartigen u. s. w. Stoffe nach einiger Zeit ruhigen Stehens unlöslich ab, das Oel wird durch Waschen mit Wasser, [sehr zweckmässig ist es dem Wasser etwas Kalk zuzusetzen] noch besser durch Dampf (Cogan) gereinigt und zuletzt zur Beseitigung der letzten Spuren von Trübung (um dem Oele Glanz zu geben) filtrirt. — R. v. Wagner hat vorgeschlagen, anstatt der Schwefelsäure das (gleicherweise wirkende) Chlorzink ($1^{1}/_{2}$ Proc.) zu verwenden. Auch Lösungen von Gerbstoff (Gerbloheauszug) werden mitunter zum Klären verwandt. Bareswil hat an Stelle der Anwendung von Schwefelsäure eine unvollständige Verseifung mit Alkalilauge, R. de Kayser & Co.

eine solche mit Ammoniak vorgeschlagen. Die gebildete Seife umhüllt die verunreinigenden Stoffe und schlägt sie nieder. Dabei kann aber die Emulsionirung der Fette Unbequemlichkeiten verursachen. Die in Vorschlag gebrachte Anwendung von Kaliumchromat, Hypermanganat, Chlorat u. s. w. ist wegen des zerstörenden Einflusses dieser Stoffe auf das Oel selbst verwerflich. *Betrieb.* Nach Thenard rührt man das auf 30° erwärmte Oel unter Zusatz von $^{3}/_{4}$–1 Proc. conc. Schwefelsäure mittelst geeigneter Vorrichtungen (drehbares Fass, Bottich mit Rührapparat, Durchblasen von Luft) so lange durch, bis die dunkelgefärbte Masse in eine klare Flüssigkeit, in welcher dunkele Flocken schwimmen, übergeführt ist. Nun folgt ein abermaliges Durchrühren des Oels mit etwa $^{2}/_{3}$ seines Volums Wasser bei 50° R. und ruhiges Stehenlassen. Nach einigen Tagen hat sich das raffinirte Oel auf der Oberfläche angesammelt und kann leicht gewonnen werden. Nach Cogan setzt man die Schwefelsäure erst nach und nach zu und lässt sie längere Zeit mit dem Oele in Berührung. Das Gemisch wird dann durch direkt eingeführten Dampf auf etwa 100° gebracht. Nach zwölfstündigem Stehen ist die gewünschte Scheidung eingetreten. — Die Filtration geschieht vielfach noch in Cylindern, in deren unterer, spitz zulaufender Oeffnung sich ein Baumwollpfropf befindet. Zweckmässiger (ökonomischer) verwendet man eine aufwärtsgehende Filtration durch aufsteigend immer feineres Material. Zu unterst kommen scharfkantige Steine, zu oberst befindet sich ganz feiner Sand.

Aufsicht. Feste Fette. Einen Anhalt zur *Unterscheidung der verschiedenen Fette* liefert die Bestimmung des Schmelzpunktes. Man saugt eine kleine Menge von dem vorher geschmolzenen Materiale in einem Capillarröhrchen empor, schmilzt dieses darauf unten zu und verfährt wie sonst bei Schmelzpunktsbestimmungen; oder man schmilzt das Röhrchen nicht unten zu und beobachtet die Temperatur, bei der das flüssig gewordene Fettsäulchen von dem es umgebenden Wasser in die Höhe gedrängt wird; oder man umkrustet das Quecksilbergefäss des Thermometers durch rasches, kurzes Eintauchen in das geschmolzene Fett mit einer 1 bis 2 mm dicken Schicht des letzteren, bringt darauf das mit der Fettrinde versehene Thermometer in Wasser, welches man langsam erwärmt und beobachtet, wann das Fett wieder durchsichtig wird (sobald das bis dahin verdeckte Quecksilber wieder glänzend erscheint). — Auch ist empfohlen worden (Jul. Löwe), einen Platindraht mit einer Kruste des zu prüfenden Fettes zu versehen und denselben darauf in Quecksilber zu tauchen, welches langsam erwärmt wird. Quecksilber und Platindraht sind derart mit einem elektrischen Läutewerke verbunden, dass, sobald das Fett geschmolzen ist, Kontakt hergestellt wird und der Wecker erschallt.

Oele. Eine sichere *Unterscheidung der verschiedenen Oele*, namentlich aber die *Erkennung derselben nebeneinander* ist bislang nicht möglich. Die vielfach

zu diesem Zwecke in Vorschlag gebrachte Bestimmung des specifischen Gewichts ist nicht allgemein dafür verwendbar. Dieselbe kann höchstens zur Entscheidung darüber benutzt werden, ob zwei Oele identisch oder verschieden sind. Zu diesem Zwecke farbt man die eine der beiden zu untersuchenden Proben mit Alkanna etwas roth und lässt einen Tropfen davon langsam in die andere, damit zu vergleichende fallen. Schwebt der Tropfen, sinkt er nicht unter und schwimmt er auch nicht obenauf, so darf Gleichheit angenommen werden. — Alle den Cruciferen entstammenden Oele liefern mit Kali oder Natronlauge gekocht Schwefelalkali, andere Oele thuen dieses nicht. — Zur *Erkennung von nicht trocknenden Oelen in trocknenden* leitet man in einige Gramm des zu prüfenden Gemisches salpetrige Säure. Dabei sollen die nicht trocknenden Oele in eine starre Masse (Elaidinsäure) verwandelt werden, die trocknenden dagegen nicht. — Von *fremden Beimengungen* erkennt man Oelsäure, Harze, Harzöle und Steinöl an der im Allgemeinen weit grösseren Löslichkeit der letzteren in Alkohol (Ricinusöl ist darin auch leicht löslich). — Ein Verfahren von Jacobsen gründet sich darauf, dass Rosanilin von Oelsäure, dagegen nicht von Neutralfetten gelöst werde (fettsaures Rosanilin wird aber von letzteren aufgenommen). — Bezüglich der für einzelne Fette und Oelarten verwendbaren Methoden s. Bolley's Handb. der techn.-chem. Untersuchungen, S. 549.

Anhang. Die wichtigeren Fette.

I. Feste Fette. *A. Glyceride.* — **Talg.** Man versteht darunter meist Ochsen-, Schaf-, Ziegen-, Hirschfett. Ochsentalg ist gelblich-weiss, von schwachem Geruche, schmilzt bei 37—38°, ist löslich in siedendem Alkohol (40 Th.); er besteht aus 3 Th. eines bei 44° schmelzenden und 1 Th. eines flüssigen Fettes. *Verwendung* zur Fabrikation von Lichten und von Seife. — Hammeltalg ist weniger gefärbt, Schmelzpunkt 38—40°, er enthält 74 Proc. festes Fett (Stearin und Palmitin). — Ziegentalg ist dem Ochsentalge ähnlich, besitzt aber einen unangenehmen, von Hircin (Chevreul) herrührenden Geruch. Durch Pressen von Talg erhält man das oleinreiche Talgöl. — **Kuhbutter.** Der eigenthümliche Geruch rührt von kleinen Mengen Butyrin, Caprylin und Caprin her. Das feste Fett der Butter enthält Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Butinsäure (Heintz). — **Schweineschmalz** schmilzt bei 26—31°, er enthält 38 Proc. festes, bei 48° schmelzendes Fett (Stearin, Margarin, Olein u. s.). Auch aus Schweineschmalz lässt sich, wie aus Talg, durch Pressen ein Schmalzöl gewinnen. — **Knochenfett** ist weich und

geschmeidig. Es hält sich an der Luft ziemlich lange unverändert und dient daher vielfach als Schmiermittel. Man gewinnt es bei Verarbeitung der Knochen auf Knochenkohle und Knochenleim (s. d.). — **Kokosnussöl** (Kokosfett) ist grünlich-weiss, von Schmalzbeschaffenheit, Schmelzpunkt 21—31°, es erstarrt wieder bei 16—18°. Es wird in der Seifen- und Kerzenfabrikation verwandt. Die daraus gewonnene Seife ist glänzend weiss, hart, leicht und in Salzwasser leicht löslich. Man gewinnt das Fett aus den Früchten der nur in den Küstenländern der Tropen gedeihenden Kokospalme (Cocos nucifera). Die Früchte werden gepresst oder zerkleinert und mit Wasser ausgekocht. — **Palmöl.** *Erzeugniss.* Das Palmöl besitzt frisch eine röthlichgelbe Farbe, süssen Geschmack und veilchenartigen Geruch, Schmelzpunkt 27°; es enthält Oleïn, Tripalmitin, freie Oelsäure, Palmitinsäure u. a. Mit dem Alter wird es zersetzt (ranzig) und dabei heller. Der Schmelzpunkt steigt, indem freie, höher schmelzende Fettsäure abgeschieden wird. Vor weiterer Benutzung muss das Palmöl gebleicht werden, s. u. *Hauptverwendung* in der Seifenfabrikation. England allein verbraucht jährlich 25 000 t. *Rohstoff* und *Fabrikation.* Den Rohstoff bildet die taubeneigrosse, tief gelbrothe Frucht der Avoira elaeis oder Elaeis guineensis (Westküste von Afrika und Centralamerika). Dieselbe besteht aus Fleisch und Kern. Aus ersterem gewinnt man das Fett an Ort und Stelle durch Auskochen mit Wasser; die Kerne werden in grosser Menge (in Deutschland) durch Pressung, mehr noch durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff verarbeitet. — Das Bleichen des Palmöls gelingt am einfachsten durch kurzes (10 Minuten langes) Erhitzen auf 240° (Pohl). Der Verlust dabei beträgt höchstens 1 Proc., das Oel soll den Veilchengeruch durch die Erhitzung nicht einbüssen. Ganz sicher geschieht dieses nicht, wenn mit Luft bei einer Temperatur von 100° gebleicht wird. Man bedient sich hierbei (Deite) entweder eines Siebes, das abwechselnd in das auf 100° erwärmte Oel eingetaucht und wieder in die Höhe gehoben wird, wobei es dann durch seine Löcher das flüssige Fett in dünnen Strahlen fallen lässt, oder es wird ein Schaufelwerk verwandt, mittelst dessen man kleine Mengen des geschmolzenen Oels über die Oberfläche der Flüssigkeit hebt, um dieselben aus einer Höhe von 0,3—0,6 m wieder niederfallen zu lassen. Auch mit Ka-

liumchromat und Säure (zehnmal so theuer als Pohl's Verfahren) führt man den Bleichprocess wohl aus. — **Kakaobutter.** *Erzeugniss.* Ein weisses oder gelblich weisses, geruch- und geschmackloses Fett, Schmelzpunkt 48—50°, spec. Gew. 0,91. Sie wird nicht leicht ranzig und kann daher als Speisefett benutzt werden; am beliebtesten ist sie zur Darstellung von Toiletteseife (besonders für spröde Haut geeignet). *Rohstoff.* Die etwa mandelgrosse Kakaobohne, die Frucht der auf westindischen Inseln und in Südamerika wachsenden Theobroma Cacao. Am fettreichsten sind die in Neugranada und Caracas wachsenden. Zur Gewinnung werden die gemahlenen Bohnen am zweckmässigsten in durch Dampf erhitzten, hydraulischen Pressen gepresst; man reinigt das Fett dann durch längeres Kochen mit Wasser. Ausbeute 30—36 Proc. Der Pressrückstand ist der werthvollere Theil, er bildet den Rohstoff zur Kakao- und Chokoladenfabrikation. — **Lorbeerfett** oder **-Oel.** *Erzeugniss.* Eine grünlich gefärbte, eigenthümlich riechende Masse von Butterkonsistenz (Schmelzpunkt 38°). Es besteht zum grössten Theile aus Laurostearin (enthält daneben ein flüchtiges Oel, Lorbeercampher, flüssiges grünes Fett und Harz). *Rohstoff.* Lorbeeren, die kirschgrossen, blauschwarzen, ovalen Früchte des namentlich in Südeuropa wachsenden Laurus nobilis. *Fabrikation.* Die zerquetschten Beeren werden mit Wasser gekocht oder zwischen heissen eisernen Platten gepresst. Ausbeute 20 Proc. Stapelplatz für den Handel ist Triest. — **Pinientalg,** ein weisses, grünlich schimmerndes Fett, von der Konsistenz der Kakaobutter, Schmelzpunkt 35°. Die daraus dargestellten Kerzen sollen nicht den unangenehm erstickenden Geruch verbreiten wie die aus anderen Materialien fabricirten. Es wird durch Auskochen der Samen von Valeria indica mit Wasser gewonnen. — **Muskatbutter,** ovale, 400—500 g wiegende, ziemlich feste Stücke von röthlich-gelber Farbe und dem eigenthümlichen Geruche und Geschmacke der Muskatnuss. Die Muskatbutter enthält flüchtiges Oel und Muskatcampher, sowie zwei feste Fette, unter denen Myristin vorwaltet. Sie wird vielfach mit Schmalz verfälscht, welches man durch Behandlung mit Sassafras und Erwärmen mit etwas Muskatnuss dem echten Produkte ähnlich macht. Man stellt es aus den bekannten Muskatnüssen (Frucht des dem Birnbaum ähnlichen, auf den Molukken, in Ost- und Westindien gebauten Myri-

stica moschata) durch Quetschen und darauf folgendes Auspressen dar. — **Mafurratalg**, ein gelbliches, der Kakaobutter ähnlich riechendes, leichter als Talg schmelzendes, bitter schmeckendes Fett, welches zur Seifenfabrikation verwandt wird; es enthält Oleïn und Palmitin. Man scheidet es aus den in Mozambique gewonnenen Mafurrakernen oder Matutrakernen (kleinen Kakaobohnen ähnlich, 0,66 g wiegend) durch Auskochen mit Wasser ab. — **Japanisches Wachs** (kein Wachs, sondern ein Glycerid), eine gelblich-weisse, wachsartige Masse, Schmelzpunkt 40—58°; sie kommt in grossen runden Scheiben oder in Blöcken von 50 kg (häufig mit Wasser verfälscht) in den Handel und besteht hauptsächlich aus Palmitin. Das Wachs wird in Ostindien aus den Früchten von Rhus Succedanea *L.* gewonnen.

B. Nicht-Glyceride. **Bienenwachs.** *Erzeugniss* Gebleichtes Bienenwachs, die bekannte weisse, geschmack- und geruchlose, harte, spröde Masse; sie erweicht bei 30°, schmilzt zwischen 63° und 64°, spec. Gew. 0,965—0,969. Das Wachs besteht aus einem, in heissem Alkohol löslichen Theile, früher Cerotinsäure (Brodie) genannt, jetzt als ein Gemenge erkannt und einem darin unlöslichen, wesentlich Palmitinsäure-Myricyläther. Das Wachs soll im Handel mit Stearinsäure, Paraffin, Talg, vegetabilischem Wachs, Harz, Wasser, Stärke, Gyps, Thon verfälscht werden. Es dient fast ausschliesslich zur Fabrikation von Kerzen. — *Rohstoff.* Rohes Bienenwachs, eine (durch Honig, Blüthenstaub u. s. w.) mehr oder minder gelb bis braun (ausländische Sorten) gefärbte Masse, welche, abgesehen von der Färbung, nicht unmittelbar in die Kerzenfabrikation gehen kann, weil die Verunreinigungen eine trübe russige Flamme verursachen. Die *Reinigung des Wachses* zerfällt in einen mechanischen (Abscheidung der beigemengten Verunreinigungen) und in einen chemischen Theil (Zerstörung des Farbstoffs). Die Beseitigung der ersten geschieht durch Behandlung des Wachses mit kochendem Wasser, wobei die Verunreinigungen zu Boden sinken, das geläuterte Wachs an die Oberfläche steigt. Das Bleichen des Wachses kann durch künstliche Mittel (Chlor, Chromsäure, Salpetersäure) nur unter Schädigung des Erzeugnisses geschehen, da alle jene Reagentien auf das Wachs mehr oder minder zersetzend einwirken. Man wendet daher allgemein nur eine Natur-

bleiche (Sonnenlicht und Feuchtigkeit) an. Durch Zusatz von Terpentinöl (25 Proc.) und Erhitzen soll der Vorgang drei- bis viermal so rasch vollziehbar sein. Das Wachs wird behufs der Bleichung zunächst „gebandert“, d. h. dadurch, dass man es geschmolzen durch enge Schlitze auf eine gedrehte und horizontal in Wasser liegende Walze giesst, in dünne Bänder oder Spähne übergeführt. Diese werden dann auf mit Leinen bespannten Rahmen der Sonne ausgesetzt und täglich begossen. Häufig schmilzt man zur Beschleunigung des Vorganges die Bänder noch ein- oder mehrere Male um, bändert dann aufs Neue und so fort. — *Aufsicht.* Zusatz von Wasser erkennt und bestimmt man durch Schmelzen des Wachses, Erkaltenlassen und Trocknen auf Fliesspapier. Sogen. vegetabilisches Wachs wird bei kurzem (1 Minute) Kochen mit Soda sofort verseift, reines Wachs dagegen nicht (Dullo). Paraffin erkennt man im Wachse daran, dass dasselbe im Gegensatze zu diesem von rauchender Schwefelsäure (Landolt) und von Alkalien (Hager) nicht angegriffen wird und dass der Schmelzpunkt (Payen) und das spec. Gewicht (Wagner) dadurch herabgedrückt werden. Wagner bringt das zu prüfende Wachs in ein Gefäss mit Weingeist von 0,961 spec. Gew. Sinkt es in diesem unter, so ist es rein, im anderen Falle paraffinhaltig. Stearinsäure wird von kaltem Alkohol gelöst, Wachs nicht (Fehling). Bei der Prüfung auf Talg wird die Masse zuerst mit schwacher Lauge verseift, dann die Seife wieder mit Säure zerlegt und die getrocknete Fettmasse mit Alkohol gekocht. Man lässt den Alkohol darauf mehrere Stunden zum völligen Erkalten stehen und prüft im Filtrat von dem sich hierbei Abgeschiedenen auf Fettsäure. Auch die Bestimmung des spec. Gewichts ist zur Prüfung auf Talg benutzt worden. Harz lässt sich daran erkennen, dass beim Kochen mit Alkohol, Erkaltenlassen, Filtriren, Verdunsten des Filtrats ein spröder Rückstand bleibt. Schwerspath, Bleiweiss, Kreide, Mehl, Stärkemehl bleiben beim Kochen des Wachses mit rectificirtem Terpentinöl zurück. — Donath hat einen systematischen Gang zur Prüfung des Wachses angegeben (s. Bolley, Handb. der techn. chem. Untersuchungen). — **Chinesischer oder vegetabilischer Talg oder dergl. Wachs** kommt in harten, brüchigen, aussen röthlich bestäubten, innen mattweissen Massen von 40—50 kg, Schmelzpunkt 40° in den Handel. Es besteht wesentlich aus Cerotinsäure-Ceryläther und wird in China von dem Samen des Talgbaumes, Croton sebiferum *L.*, welchen das Wachs als eine weisse Masse umhüllt, gewonnen. — **Wallrath, Spermaceti,** eine weisse, perlglänzende, schuppige Masse, Schmelzpunkt 38—47°, wesentlich Palmitinsäure-Cetyläther, wird aus den Knochenhöhlen im Kopfe des Pottfisches Physeter macrocephalus, in welchem es mit einem fetten Oele zusammen vorkommt, gewonnen. Nach dem Tode des Thieres krystallisirt das durch die Körperwärme bis dahin geschmolzen gehaltene Wallrath

heraus und wird durch Pressen und Waschen mit Kalilauge (welche nur das Oel verseift) abgeschieden.

II. Oele. *A. Nicht trocknende Oele* (Glyceride der Oelsäure). **Olivenöl, Baumöl.** *Erzeugniss.* Ein dickflüssiges, hellgrünlich gefärbtes Oel, welches durch Sonnenlicht gebleicht, dabei zugleich sauer wird. Es besitzt einen eigenthümlichen Geschmack, nimmt bei 2° butterartige Beschaffenheit an und brennt in Lampen sehr rasch mit heller Flamme; es enthält die Glyceride der Oel-, Palmitin-, Arachin-, vielleicht auch Stearinsäure (und Cholesterin). Am geschätztesten ist das Oel von Aix (Provenceröl), andere Arten: Florentineröl (von Livorno ausgeführt), Luccaöl, sicilianisches Oel (geringere Qualität). Das Olivenöl soll viel, namentlich mit Rüb-, Mohn-, besonders mit Schmalzöl verfälscht werden. *Verwendung.* Zu Speisen (Provenceröl- und Florentineröl, namentlich im südlichen Europa); ferner zum Oelen der Wollstoffe, feiner Maschinen und Apparate (namentlich bei den Uhrmachern beliebt, weil es an der Luft nicht leicht klebrig wird). Sehr ausgedehnt wird es in der Türkischrothfärberei verwandt (s. d.). Man bedarf dazu ein freie Fettsäure enthaltendes Oel (huile tournante), erkenntlich daran, dass ein Tropfen durch Aetznatronlösung von 1—2° B. sehr bald getrübt (emulsionirt) wird. Auch andere, freie Fettsäure enthaltende Oele sind deshalb in der Türkischrothfärberei verwendbar. — *Rohstoff.* Oliven, die bekannten, hauptsächlich im November und December gesammelten Früchte von Olea europaea mit weissem, bläulich- oder bräunlich-grünem, das Oel enthaltendem Fleische und hartem, holzigem Kerne. *Fabrikation.* Die in den verschiedenen Ländern abweichenden Gewinnungsverfahren laufen alle darauf hinaus, die zerquetschten Früchte für die besten Sorten Oel zunächst kalt zu pressen, dann für die zweite Qualität nach Beginn einer schwachen Gährung und unter Zusatz von warmem Wasser schärfer zu pressen, endlich eine dritte, durch schleimige Stoffe verunreinigte, Sorte durch Behandlung der Trester mit kochendem Wasser abzuscheiden. In neuerer Zeit werden die noch 12—28 Proc. Oel enthaltenden Pressrückstände mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Das Oel ist dunkler als das durch Pressung gewonnene. Zur Abscheidung der in dem Oele schwebenden Verunreinigungen lässt man die verschiedenen Sorten einen Monat lang lagern. *Aufsicht.* Reines Baumöl wird durch salpetrige Säure in eine starre Masse übergeführt. Fremde

Oele verhindern oder verlangsamen diese Reaktion. — **Rüböl** erhält man durch warmes Pressen oder Extrahiren der zerkleinerten Körner von Brassica Napus oleïfera (Ausbeute 33 Proc.), Brassica praecox (Ausbeute 30 Proc.), Brassica rapa u. a. — **Mandelöl** soll häufig mit Oliven- und Schmalzöl verfälscht in den Handel kommen, wird durch warmes Pressen der zerquetschten Früchte von Amygdalus communis (meist der bitteren Mandeln) gewonnen. — **Sesamöl**, zu Speisen und zum Verfälschen anderer Oele verwandt, stellt man (in Norditalien, Venedig, Triest u. s. w.) aus dem Samen von Sesamum orientale (Ausbeute 45 Proc.), welches in Ostindien und in der Levante cultivirt wird, dar. 1871 sind 30 Mill. kg von Sesamsamen vom Senegal ausgeführt. — **Buchöl** scheidet man aus dem Buchekern von Fagus sylvatica (Ausbeute 17 Proc.) ab, **(fettes) Senföl** wird aus Sinapis alba und nigra (namentlich in Ostindien gezogen) gewonnen. Der weisse Senf liefert 35—36 Proc. Oel von goldgelber Farbe, schwarzer 18 Proc. bräunlichgelbes Oel. — **Crotonöl** von Bombay und Madras eingeführt, erhält man durch Pressen des gepulverten Samens von Croton Tiglium. — **Erdnussöl** aus den Samenkörnern der in Spanien und Südfrankreich angebauten Arachis hypogaea (Ausbeute etwa 30 Proc.), enthält Glyceride der Arachinsäure, Palmitinsäure und Physetölsäure, kein Stearin.

B. Trocknende Oele. **Leinöl.** (Das wichtigste Glied dieser Gruppe.) *Haupterzeugniss.* Leinöl. Dasselbe ist „kalt geschlagen“ goldgelb, „warm geschlagen“ dunkelgelb und von stärkerem Geruche und Geschmacke. Gebleicht (s. u.) ist es farblos. Es enthält Palmitin, Stearin und leinölsaures Glycerin, wird häufig mit Harzen verfälscht. Hauptverwendung zur Fabrikation von Oelfarben und Firnissen. Die trockenenden Eigenschaften werden für diesen Zweck durch Behandelung mit Braunstein oder Bleioxyd (s. S. 152) erhöht. Ferner benutzt man es zur Darstellung von Druckerschwärze und von Kitten. *Nebenerzeugniss.* Oelkuchen, die Pressrückstände, dieselben bilden ein vorzügliches Viehfutter, gemahlen (Leinsamenmehl) werden sie in der Medicin verwandt. *Rohstoff.* Leinsamen, die kleinen, glänzenden, ovalen Samenkörner des Flachses (Linum usitatissimum). Der innere Theil derselben enthält mehr Oel als der äussere, dieser ist reich an Schleimstoffen. *Fabrikation.* Die Samen werden zur Abschei-

physikalischen und physiologischen Eigenschaften desselben. Es wird (in grösster Menge) zur Fabrikation von Dynamit [dazu muss es chlorfrei sein], ferner als Genussmittel, namentlich als Zusatz zum Wein und zum Bier, deren Haltbarkeit dadurch erhöht wird, benutzt. [Auch in der Limonaden-, Branntwein-, Essig-, Senf-Fabrikation findet es Verwendung.] Da alle Gährungserzeugnisse bekanntlich Glycerin enthalten, so dürfte auch ein weiterer Zusatz, sobald derselbe nicht in betrügerischer Absicht geschieht, kaum abzuweisen sein. Der Unterschied vom Rohrzucker, dem es im Geschmack ziemlich gleicht, nicht gährungsfähig zu sein, nicht zu krystallisiren und nicht auszutrockenen, giebt ihm gegenüber jenem für manche Verwendungen den Vorzug. Kraut empfiehlt u. a. die Milch mit Glycerin statt mit Zucker einzudicken, manche Früchte (z. B. Kronsbeeren) zu Conserven damit einzukochen (leichteres Gelatiniren und grössere Haltbarkeit). — Glycerin ist auch als conservirendes (mit Wasser mischbares) Lösungsmittel zum Ausziehen von leicht veränderlichen Riech- und Farbstoffen (Malven, Veilchen), zur Darstellung von pharmaceutischen Extrakten, von haltbaren Albumin und Pepsin, zum Auflösen von Anilinfarben und von arabischem Gummi, zur Aufbewahrung anatomischer Präparate, mit dem gleichen Gewicht Leim gemischt zur Anfertigung biegsamer Formen und Buchdruckerwalzen, zur Herstellung einer alkalischen Kupferoxydlösung u. s. w. in Vorschlag gebracht und verwandt worden. Die Eigenschaft des Glycerins, damit bestrichene Gegenstände vor Einwirkung der Luft (Oxydation) zu schützen, das Austrocknen und Brüchigwerden sowie die Reibung zwischen Metalltheilen zu verhindern, stempeln es zum Ersatzmittel von Fett für mancherlei Anwendungen. So verhindert ein Zusatz von Glycerin das Austrocknen von Stempelfarben, Tinten, Wichsen, von Tabak, Modellirthon, von vegetabilischen und animalischen Fasern (bei deren Verarbeitung), von mikroskopischen Präparaten u. s. f. Glycerin wird auch der Seife zugesetzt, um die Haut geschmeidiger zu machen; man benutzt es ferner zum Füllen von Gasuhren (zur Verhinderung einer zu raschen Verdunstung und des Gefrierens; ein Uebelstand dabei ist der Umstand, dass die metallenen Wandungen der Gasuhren angegriffen werden); man verwendet eine wässrige Lösung von 1,13 Volgew. — Die Darstellung von Senföl aus Glycerin findet mehr und mehr Eingang.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Fette: Talg, Palmöl, in den Vereinigten Staaten auch Schweineschmalz (v. Wagner) s. o. vorig. Kap. Hammeltalg liefert grössere Mengen fester Fettsäuren und ist leichter verarbeitbar, aber auch theurer als Rindstalg. Russischer Talg ist gewöhnlich ein Gemisch von Rinds- und Hammeltalg.

Hülfsrohstoff. Je nach der Fabrikationsmethode Kalk, conc. oder verd. Schwefelsäure.

Fabrikation. Uebersicht. Die Verarbeitung der Fette auf Stearin, Oleïn und Glycerin zerfällt in 1) die Zerlegung

der Fette in die in ihnen enthaltenen Fettsäuren einerseits und Glycerin andererseits durch einen chemischen Vorgang (Verseifung), 2) die Abscheidung der Säuren von hohem Schmelzpunkte (Stearinsäure und Palmitinsäure) von den niedrigschmelzenden (Oelsäure) durch Pressen. Es schliesst sich daran häufig 3) die Abscheidung des Glycerins aus den bezüglichen Laugen. Das Oleïn geht (s. Nebenerzeugniss) in andere Industrien, in die Fabrikation von Seife u. s. w.

1) Die *Verseifung* der Fette kann technisch geschehen a) durch Wasser, entweder bei hoher Temperatur (310°) oder unter hohem Druck (10—15 Atmosph. bei 180°) z. B. $C_3H_5O(C_{16}H_{31}O)_3$ [Tripalmitin] + $3H_2O = 3C_{16}H_{32}O_2$ [Palmitinsäure] + $C_3H_5(OH)_3$ [Glycerin]. Die Verseifung kann geschehen b) durch Schwefelsäure, wobei nach Einigen Glycerinsulfosäure und freie Fettsäure, nach Anderen sogar auch Sulfosäuren der letzteren entstehen, wahrscheinlich bildet sich schwefelsaurer Glycerinäther neben freier Fettsäure. [An dieses Verfahren schliesst sich in der Regel eine Destillation der Fettsäuren s. u.] Die Verseifung kann endlich geschehen c) durch Kalk bezw. Alkali. Dabei wird neben Glycerin zunächst Calciumseife gebildet, welche man dann noch durch Schwefelsäure in Fettsäuren und Calciumsulfat zerlegen muss. — Häufig sind in der Praxis mehrere dieser Methoden mit einander verknüpft. Gegenwärtig befinden sich wahrscheinlich nur zwei Verfahrungsweisen im Gebrauch, nämlich α) eine Verknüpfung des Verseifungsverfahrens mit wenig (nur 2—4 Proc.) Kalk und mit Wasser bei hoher Temperatur (Milly's Autoclavenprocess) [beim älteren Verfahren verwandte man 14—17 Proc. Kalk, theorethisch sind 8,7 erforderlich]; β) die Zerlegung mit wenig Schwefelsäure (Milly's Schwefelsäureprocess). Der erste Process (α) hat das Vorhandensein von billigem Talg zur Voraussetzung, er liefert ein oleïnfreieres Kerzenmaterial als der andere und giebt eine geringere Ausbeute als jener (45—48 Proc. gegen 55—60 Proc.) Ursache davon ist einmal der Umstand, dass (nach neueren Untersuchungen von Fr. Bornemann) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf (flüssige) Oelsäure feste Fettsäure gebildet wird, dann, dass die Verseifung keine so vollständige ist. Eine Beeinträchtigung der Ausbeute wird auch mittelbar dadurch bedingt,

dass beim nachherigen Pressen unzersetztes **Fett feste Fettsäuren** löst und aus der Presse hinwegführt. Bei **Milly's Schwefelsäure-Verseifung** (β) wird in Folge der damit stets verbundenen Destillation ein weniger gefärbtes **Kerzenmaterial** erhalten, man braucht die Oelsäure daher nicht so sorgfältig von den festen Fettsäuren abzuscheiden (nicht so stark zu pressen); die Schwefelsäure-Verseifung **beansprucht** ferner keinen so reinen Rohstoff wie die mit **Kalk**.

Geschichte und Beurtheilung der Verseifungsprocesse. Die Stearinindustrie wurde angeregt bereits durch Chevreul, welcher sich mit Gay-Lussac (gleichzeitig Cambacérès) 1825 die Verseifung der Fette behufs Gewinnung von Kerzenmaterial mittelst Alkali patentiren liess, sie ist aber eigentlich erst durch Ad. de Milly 1831 begründet, indem dieser das Alkali durch den billigeren Kalk ersetzte. Alle bedeutenderen späteren Fortschritte sind mit seinem Namen verknüpft. — Die Industrie verdankt die immer weitere Verbreitung wesentlich der stets fortschreitenden Ausbildung der Verfahrungsweisen, ferner dem Umstande, dass immer neue und ökonomischere Verwendungen der Nebenprodukte (Oelsäure und Glycerin) gefunden werden. [Die Versuche, Oelsäure in ein festes, für Kerzenmaterial geeignetes Erzeugniss überzuführen, sind noch nicht abgeschlossen.] Bis 1845 wurde allgemein die Verseifung mittelst Kalk (c in der „Uebersicht") ausgeführt. Sie besitzt den Vorzug, unzersetztes und daher ungefärbtes Stearin zu liefern, dagegen den Uebelstand einer geringen Ausbeute (s. o.) und ist nirgends mehr im Betrieb. Das Verfahren der Zersetzung mittelst überhitzten Wasserdampfs (a), gleichzeitig mit dem Auftreten der verbesserten Kalkmethode (1856) von Tilghmann und (unabhängig davon) von Melsens ausgeführt, hat sich trotz des dabei angewandten Druckes von 14 Atmosphären und einer 7—10stundigen Arbeit wegen der Unvollständigkeit der Zersetzung und der damit verbundenen Gefahr nur kurze Zeit zu halten vermocht. Die Verbindung dieses Processes mit einer Destillation im überhitzten Wasserdampfstrome (Wilson und Payne) liefert ein weniger gutes Produkt, als bei der Kalkverseifung. — Bei der Verseifung mit Schwefelsäure (b), welche wahrscheinlich von England ausgegangen ist, wurden anfangs sehr grosse Mengen von Schwefelsäure sehr lange mit dem Fett in Berührung gebracht, wodurch erhebliche Verluste nicht allein an Glycerin, sondern auch an Fett-, namentlich an Oleïnsäure bedingt waren. Später (Anfang der fünfziger Jahre z. B. in den Price's Patent Candle Works) wandte man nur 5,5 Proc. Schwefelsäure an. [Bei Einwirkung von gleichviel Molekülen von Fett und Schwefelsäure aufeinander sind 11 Proc. von letzterer erforderlich]. Man erhitzte aber auf 170—176° und gewann daher eine so zersetzte (schwarz gefärbte) Masse, dass eine Destillation mit überhitztem (290—300°) Wasserdampf erforderlich war. Die Destillation wurde 1841 von Dubrunfaut eingeführt. Bei der gegenwärtig im Gebrauch befindlichen und von Milly herrührenden Modifikation dieses Verfahrens (β) werden die Fette auf 120° erhitzt, mit 6 Proc. Schwefelsäure von 66° B. vermischt

und nach 2 Minuten mit kochendem Wasser versetzt. Man gewinnt auf diesem Wege ein so wenig zersetztes und gefärbtes Produkt, dass nur die beim Pressen abfliessende (gefärbte) Oelsäure destillirt zu werden braucht; die weissen (zweimal gepressten) Kuchen sind direkt verwendbar. Nach Versuchen von Stas wird beim Vermischen von Fett und Säure (de Milly's Behauptung entgegen) die Verseifung noch nicht vollzogen, sondern erst eingeleitet, und beim nun folgenden Kochen mit Wasser vollendet. [S. erreichte eine vollständige Verseifung, wenn er ein Gemenge von Talg und Palmöl mit 10 Proc. Schwefelsäure von 40° B. (= 4,8 Proc. von 66° B.) acht Stunden lang erwärmte und dann mit $^1/_3$ Volum Wasser 2 Stunden lang kochte. Dabei gingen nur 1,85 Proc. durch Theerbildung, 5 Proc. bei der nachherigen Destillation verloren.] Bock erklärt den de Milly'schen Schwefelsäureprocess dagegen so, dass er selbst einen Beginn der Verseifung bei der blossen Berührung von Fett und Schwefelsäure zurückweist, er behauptet sogar, nach derselben die beiden Rohstoffe durch Wasser noch wieder trennen zu können. Nach ihm bestehen alle Fette aus mikroskopischen Kügelchen, welche mit einer Hülle (bei den Thierfetten aus Fibrin, Gelatin und Albumin, bei den Pflanzenfetten aus Cellulose gebildet) versehen sind, die die Berührung der beiden Rohstoffe und damit eine Aufeinanderwirkung derselben zunächst verhindert. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure werden jene Hüllen aber zerstört (verkohlt), wodurch die Möglichkeit einer Reaktion geschaffen ist. Daher unterscheidet sich auch das so behandelte Fett von dem ursprünglichen dadurch, dass es durch Kochen mit Wasser und 5 Proc. Schwefelsäure in wenigen Stunden verseift wird. Nach B. rührt daher die bei dem Schwefelsäureverfahren beobachtete Schwarzfärbung nur von diesen zerstörten Hüllen, nicht von zersetzten Fettbestandtheilen her. Er verwirft daher die, stets erhebliche Verluste veranlassende, Destillation ganz und will die zerstörten Hüllen einfach durch Oxydation (mit Kaliumpermanganat oder -Chromat und Schwefelsäure) und Waschung beseitigen. Auch Stas, der übrigens die Destillation beibehalten will, weist darauf hin, dass dazu (bezw. zur Zerlegung) um so höhere Wärmegrade (290–300°) erforderlich seien, je unvollständiger vorher der eigentliche Verseifungsprocess erfolgte, und dass mit der Erhöhung der Temperatur bei der Destillation gleichzeitig der Fabrikationsverlust steige.

Versuche, die Verseifung in anderer Weise durchzuführen, so z. B. nach Ueberführung des geschmolzenen Talges in eine Emulsion mittelst warmen Seifenwassers bei einer Temperatur von nur 45° durch Alkalien und nachherige Zerlegung der gebildeten Seife durch Schwefelsäure (Mège-Mouriès) oder mit Hülfe des galvanischen Stromes (Fourtoul) haben, weil unökonomisch, nicht zur Verwendung im Grossen geführt. — R. v. Wagner empfiehlt an Stelle des Kalks Natriumaluminat zur Zersetzung und Seifenbildung zu verwenden. Das Natron geht bei dem Processe in Lösung und könnte wieder gewonnen werden. Zur Zerlegung der Aluminiumseife liesse sich Essigsäure verwenden und so Aluminiumacetat als Nebenprodukt gewinnen oder man könnte bei der Benutzung von Schwefelsäure die Lauge direkt auf Aluminiumsulfat oder Alaun verarbeiten. — v. Wagner

macht auch darauf aufmerksam, dass bei der Verwendung von Aetzbaryt an Stelle des Kalks, Blancfixe als Nebenprodukt und nebenbei das Glycerin weit vollständiger zu gewinnen sei. — Auch die Benutzung von Zinkchlorid (8—12 Proc.) an Stelle der Schwefelsäure, welches letzterer gegenüber den Vorzug leichterer Transportfähigkeit und Wiedergewinnbarkeit besitzt, hat keinen Eingang gefunden.

2) *Die Trennung der* durch den Verseifungsprocess gewonnenen *festen und flüssigen Fettsäuren* von einander geschieht durch Pressen und zwar zuerst in der Kälte, darauf, zur vollständigeren Beseitigung der flüssigen Oelsäure, in der Wärme. Hierbei geht stets ein Theil der festen Stearinsäure (namentlich wenn noch unzersetztes Fett zugegen) mit in die Oelsäure und wird somit verloren. Vorschläge, das verlustbringende Warmpressen durch Zusatz geeigneter Verdünnungsmittel, wie Weingeist (Chevreul und Gay-Lussac), Schwefelkohlenstoff (Deiss), Petroleumäther oder Petroleum (Evrard und Lake) zu der Pressmasse zu umgehen, haben keine Einführung gefunden. — Die abgeschiedenen festen Säuren werden noch einer Läuterung (Waschung mit verdünnter [3° B.] Schwefelsäure und darauf mit Wasser), mitunter auch noch einer Klärung mit Eiweiss unterworfen.

Versuche, die theoretisch mögliche *Umwandelung der Oelsäure in feste Fettsäuren* technisch zu verwerthen, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Die Varentrapp'sche Reaktion (Spaltung in Palmitin- und Essigsäure durch schmelzende Alkalien) ist zu theuer. Die Umwandelung der Oelsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure in die isomere Elaidinsäure (Pelouze, Boudet, Gottlieb) ist mehrfach patentirt (Jonas & Wilson, Jacquelin, Jünemann), aber trotz der anscheinend geringen Kosten der Reaktion (nach Jacquelin genügen 3,8 Proc. Calcium- oder 1,4 Proc. Bleinitrat, die salpetrige Säure wird durch Erhitzen dieser Salze dargestellt) niemals im grossen ausgeführt worden. Dies rührt vielleicht daher, dass das „Olein" der Fabriken keine reine, sondern eine durch Oxydation u. s. w. veränderte Oelsäure darstellt. Fr. Bornemann konnte daraus etwa die Hälfte weisser Elaidinsäure gewinnen, aber die andere, flüssig gebliebene Hälfte war weder durch salpetrige Säure zu verändern, noch in der Seifenfabrikation zu verwenden.

3) *Die Verarbeitung der glycerinhaltigen Laugen*, erst seit Mitte der fünfziger Jahre betrieben, ist am lohnendsten bei der Verseifung mit Kalk in Autoclaven und bei der mittelst überhitztem Wasserdampf. Ausbeute 6,5—8 Proc. Glycerin (30° B.) vom angewandten Fett. Beim Verfahren mit Schwefelsäure gewinnt man weniger (4,5—5 Proc.) und weniger reines Glycerin. — Das Glycerinwasser der Kalkverseifung in Autoclaven, welches Kalk, Kalkseifen und Fettreste enthält (4—5° B.), wird zur Zerlegung der Seife und zur Fällung eines Theiles des Kalks mit Schwefelsäure versetzt:

das aus der Schwefelsäureverseifung stammende behandelt man umgekehrt mit Kalk oder Baryumcarbonat, in beiden Fällen wird dann die abgezogene Lösung auf 25—30° B. eingedampft. Das so gewonnene, 0,3—1,3 Proc. unverbrennliche Bestandtheile enthaltende Rohglycerin geht in die Raffinerien. Hier wird es entweder durch sogen. Raffinirung (Raffinirung im engeren Sinne), d. h. durch Behandlung mit Knochenkohle und darauffolgende Concentration oder durch Destillation oder (noch selten) durch Krystallisation gereinigt. Das erstgenannte Verfahren hat den Uebelstand, dass die Knochenkohle das Rohglycerin wohl entfärbt, aber nicht die Verunreigungen vollständig beseitigt. Die Destillation liefert nicht immer ein völlig farbloses Glycerin, ausserdem entsteht dabei in nicht unerheblicher Menge ein sehr dunkelgefärbter, dickflüssiger, nicht weiter verwendbarer Rückstand.
Betrieb. Bei der Raffination verdünnt man auf etwa 16° B., neutralisirt erforderlichenfalls mit Kalk, entfarbt mit Knochenkohle und koncentrirt im Vacuo. Mitunter wird dann das raffinirte Glycerin noch einmal mit Knochenkohle behandelt. Die Knochenkohle wirkt indess nicht sehr kraftig auf koncentrirtes Glycerin. Die Behandlung des Glycerin mit Knochenkohle geschieht nicht immer, wie in der Zuckerfabrikation, durch Filtration, sondern man lasst die beiden Stoffe einfach 12—48 Stunden unter (indirekter) Erwärmung miteinander in Berührung. Einen Ueberschuss von Kalk beseitigt man durch Zusatz von Schwefelsaure; manche Fabrikanten verwenden dazu Oxalsaure, welche aber die Gefahr der Erzeugung von Formin und Ameisensaure (hautreizend) bedingt. Die Destillation mit überhitztem Wasserdampfe bei einer Temperatur unter 200° ruhrt von Wilson u. Payne her. Durch fraktionirte Abkühlung des Destillates ist es möglich, in einem ersten Kondensationscylinder Glycerin von 1,23—1,24 spec. Gew., in einem zweiten solches von 1,18—1,20, in einem dritten nur ganz schwaches zu gewinnen. Eine weitere Vorlage enthalt fast nur Wasser. Wurde zu viel Dampf gegeben, dann findet man auch hier noch etwas Glycerin. Haufig erfordert das destillirte Glycerin noch eine Rektifikation (Behandlung mit Knochenkohle nach der Verdünnung und Koncentration im Vacuo). — Die Krystallisation besteht darin, in auf 0 bis +5° abgekühltes Glycerin die Spur einiger Krystalle einzutragen, welche hinreichend rasch die Krystallisation einleiten. [Nur rasch abgekuhltes und wasserhaltiges Glycerin krystallisirt selbst bei —40° nicht; ohne Anregung krystallisirt auch hinreichend wasserfreies Glycerin zu träge für die Fabrikation.] 1871 wurden in Sarg's Fabrik in Liesing bei Wien 25 t Glycerin durch Krystallisation gereinigt.

Ausfuhrung. 1) *Verseifung.* Die Zersetzung der Fette durch Wasser allein (a) erfolgte im Papin'schen Topfe oder in liegenden, direkt (auf 290—315°) geheitzten Retorten, in welche man auf 315° erhitzten Dampf leitete. — Bei dem de Milly'schen

Schwefelsäureprocess (β) rührt man in verschlossenen, mit Abzugseinrichtung (zum Entweichen des gebildeten Schwefeldioxyds) versehenen Bleibütten Fett und Säure unter Erhitzung mit Dampf (z. direkt) innig durcheinander. Die Masse färbt sich dabei von theilweiser Zersetzung braun. Das nun folgende Kochen mit Wasser geschieht in mit Blei ausgelegten Holzbottichen. Die abgeschiedenen Säuren werden mit Wasser gewaschen und darauf durch längeres Geschmolzenerhalten entwässert. Um weiteren Zersetzungen vorzubeugen, vollzieht man die Destillation in einem Strome überhitzten Wasserdampfes (250°—350°). Die überdestillirten Fettsäuren lässt man in Formen aus Weissblech krystallisiren und presst sie dann. In den Retorten bleibt ein schwarzer Theerrückstand. — Bei dem (ursprünglichen, in dieser Form jetzt verlassenen) Kalkverfahren (α) wurde das Fett in mit Blei ausgelegten und mit Wasser zum Theil gefüllten Holzbottichen durch direkten Dampf geschmolzen und 6—8 Stunden mit Kalkmilch erhitzt. Die dabei gebildete, gelbliche Glycerinlösung zapfte man ab, die harte, krümelige Kalkseife wurde in demselben oder in einem anderen Gefässe 3 Stunden lang mit Schwefelsäure (12° B.) gerührt. Man liess darauf das gebildete Calciumsulfat sich absetzen und wusch die geschmolzenen Fettsäuren zur Entfernung der letzten Antheile Kalk und Gyps in besonderen Bottichen mit verdünnter Schwefelsäure (12° B.) und darauf wiederholt mit Wasser. — Bei der de Milly'schen Modifikation dieses Verfahrens (α) erzeugt man die Kalkseife in verschlossenen Kesseln (Autoclaven) bei 172° C. und arbeitet übrigens wie eben beschrieben.

2) Die *Zerlegung des Gemenges von festen und flüssigen Fettsäuren durch Pressen* geschieht wie bei der Paraffinfabrikation beschrieben. Das Warmpressen wird in (durch Dampf) erwärmten hydraulischen Pressen vorgenommen. Ein Ersatz der letzteren durch die Centrifuge (A. Wüst u. Co.) hat sich nicht allgemein erreichen lassen.

3) Bei der *Verarbeitung des Glycerinwassers* geschieht die erste Concentration meist in offenen, mit Blei ausgeschlagenen Holzbottichen, in denen Dampfrohren liegen. Die zur weiteren Concentration verwandten Vacuumapparate gleichen ganz den bei der Zuckerfabrikation benutzten. — Bei der Destillation wird unter fortgesetztem Einleiten von überhitztem Dampfe auf 170—180° erhitzt, wobei das Glycerin mit dem Dampfe übergeht. — Bei der Krystallisation wendet man am besten Blechgefässe an, weil diese das Ablösen der sehr harten Krystallmassen durch vorsichtiges Erwärmen gestatten. Das auskrystallisirte, feste Glycerin wird durch Centrifugen abgeschleudert und eingeschmolzen. Bei der direkten Verarbeitung von Rohglycerin wird nochmals krystallisirt.

Verbreitung und Ausbeute der verschiednen Verfahren. *F. A. Sarg's Sohn u. Comp.* (Liesing) verseifen mit 3 Proc. Kalk unter Druck von 10 Atmosphären und erhalten 95 Proc. rohe Fettsäuren und 30 Proc. Glycerinwasser (5—6° B.). Die rohen Fettsäuren werden in 25 Proc. Stearinsäure und 35 Proc. Retourgang, d. h. in die Fabrikation

(Pressung) zurückgehende Fettsäure zerlegt. Schliessliche Ausbeute: 45 Proc. Stearinsäure, 50 Proc. Oelsäure, 5—6 Proc. Glycerin. — In *England* arbeitet man bis auf eine kleine Fabrik, welche das Kalkverfahren noch beibehält, mit Schwefelsäure und darauffolgender Destillation. Die Menge der angewandten Schwefelsäure (2—$3^1/_2$ Proc. 66° B., Einwirkung der koncentrirten Säure einige Minuten lang bei 150°) giebt, da nicht nur reines Palmöl, sondern auch Abfälle und drgl. verarbeitet werden, keinen Anhalt zur Beurtheilung. Die hohe Ausbeute (60 Proc.) an Kerzenmasse erklärt sich aus dem hohen Oelsäuregehalte (30 Proc.) derselben („composite candles", Pennykerzen, Schmp. 42—45°). — Die drei grossen *holländischen Fabriken* benutzen gleichfalls das Schwefelsäureverfahren mit Destillation und verbrauchen jährlich mehr als 20 Mill. kg Palmöl und Talg. Schiedam verarbeitet mit 260 Arbeitern 5 Mill. kg Rohstoff (50—60 Proc. Palmöl, 40—50 Proc. Talg) und gewinnt 64,6 Proc. feste Fettsäure, 28,1 Oelsäure, 4,9 Proc. Rohglycerin, 5 Proc. Nebenprodukte. (Diese gehen zur Gasbereitung nach England.) Gouda verarbeitet (mit 524 Arbeitern) 7,3 Mill. kg (40 Proc. Talg, 60 Proc. Palmöl) mit einer Ausbeute von 56,4—61,1 Proc. Kerzenmaterial, 31—36,9 Proc. Oelsäure, 4,75 Proc. Glycerin (25° B.).

Europa producirt jährlich ungefähr 70,6 t Rohglycerin, Deutschland davon ungefähr 7,5 t. Von den 70,6 t sollen die deutschen Raffinerien ungefähr 30 t verarbeiten und daraus ungef. 25 t raffinirtes und destillirtes Glycerin darstellen. Davon kommen auf Export 5 t, auf Seifen- und Parfümeriefabrikation 5 t, auf Textil-Industrie, Färberei, Druckerei, Gerberei und sonstige Gewerbe 5 t, auf Dynamitfabrikation 3 t, auf pharmaceutische Zwecke 3 t, auf Gasuhrenfüllung $^3/_4$ t, auf Buchdruckerwalzenmasse $^3/_4$ t, für Genusszwecke $2^1/_2$ t. Von den zu Genusszwecken benutzten $2^1/_2$ t werden circa $1^1/_2$—$1^3/_4$ t in der Bierbrauerei verwendet.

Aufsicht. Rohstoff. S. im Kap. Fett S. 157. **Erzeugniss.** Die Güte des *Stearins* wird durch Bestimmung des Schmelzpunktes ermittelt. — *Glycerin* darf nicht sauer reagiren, sondern muss rein süss schmecken. Auf Gegenwart von Sulfaten und Chloriden bezw. von freien Säuren wird in bekannter Weise geprüft. Reines Glycerin bleibt, mit Blausäure vermischt, Monate lang unverändert. Beimengungen der

geringsten Menge eines fremden Stoffes verursachen in kurzer Zeit Gelbfärbung.

Kerzenfabrikation.

Erzeugniss. Kerzen aus Talg, Wachs, Wallrath, Stearin, Paraffin, Belmontin (aus Steinöl abgeschiedenes Paraffin), Ceresin (aus Ozokerit ohne Destillation gewonnenes, sehr wachsähnliches Paraffin). — Am hellsten und reinlichsten brennen die Wachskerzen. Dieselben sind aber auch sehr theuer. Sie werden in neuerer Zeit vielfach durch Gemenge von Ceresin und Paraffin ersetzt. Ihre Gegenfüssler bilden in beiden Beziehungen die fast ganz verlassenen Talgkerzen. Am gebräuchlichsten sind die Stearin-, die Paraffinkerzen und die aus Gemischen beider dargestellten (Apollo-, Melange-) Kerzen. Stearinkerzen bestehen nicht aus reiner Stearinsäure, sondern aus einem Gemisch von Stearin-, Palmitinsäure u. s. w. Aus reiner Stearinsäure lassen sich (der Krystallisation wegen) keine Kerzen giessen. Stearinkerzen empfangen daher häufig (nach R. v. Wagner) Zusatz von Paraffin (dieses ist billiger und verhindert die Bildung grosser, zur Brüchigkeit Veranlassung gebender, Krystalle beim Erkalten der Kerzen). Alle Paraffinkerzen erhalten einen Zusatz von Stearin. An Transparenz und schönem alabasterartigen Aussehen werden die Paraffinkerzen noch von denen aus Wallrath übertroffen. Diese sind aber auch theuerer als die anderen (werden nur in England gebrannt).

Ueber *Beleuchtung* und den *Vorgang beim Brennen einer Kerze* s. I, 96. — Der Docht bildet gewissermaassen die Retorte, in welcher eine fortgesetzte trockene Destillation der, vermöge der Capillarität emporgesogenen, Menge von geschmolzener Kerzenmasse stattfindet. Der Docht verbrennt dabei in dem Maasse als die Kerze kurzer wird und zwar geschieht dies entweder unvollständig (gedrehte Dochte), dann muss er von Zeit zu Zeit (durch die Lichtscheere) beseitigt werden, oder die Verbrennung wird dadurch zu einer vollständigen gemacht, dass man einen geflochtenen Docht anwendet und diesen mit Stoffen wie Borsäure, Borate, Ammonphosphat, Salmiak tränkt; dieselben erzeugen am oberen Ende des zopfartigen, und daher steifen Dochtes mit den Aschenbestandtheilen des letzteren eine ihn beschwerende Glasperle, welche dieses obere Ende dergestalt biegt, dass es sich ausserhalb der Flamme, also mit atmosphärischem Sauerstoffe in Berührung befindet und deshalb vollständig verbrennt.

Rohstoff. 1) Kerzenmasse: Talg, Wachs, Wallrath, Stearin, Paraffin, Ceresin, Belmontin (S. 160 ff). Das Stearin erfährt zur Entfernung von Eisenoxyd und Fasern, welche letztere von den Presssäcken herrühren, meist noch eine Reinigung durch Behandlung mit sehr verdünnter Schwefelsäure (3° B.) in der Wärme und eine darauf folgende Klärung mit Eiweiss, welches

beim Kochen gerinnt und die in der Masse schwebenden Verunreinigungen umhüllt und niederreist.

2) Docht. Derselbe muss (s. o. u. I, 96) porös, leicht verbrennlich und zur Erzielung einer gleichförmigen Verbrennung (für diesen Zweck einer gleichmassigen Capillarwirkung) sehr rein und gleichförmig gefertigt sein. — Man verwendet schwach gedrehtes Baumwollen- und Mullgarn, aus dem man früher den Docht drehte, während man ihn gegenwärtig flechtet (s. o.).

Fabrikation. Uebersicht. Man kann die Kerzen entweder durch wiederholtes Eintauchen der Dochte in die geschmolzene Kerzenmasse, bis die gewünschte Dicke erreicht ist (Ziehen), oder durch Giessen in etwas konische, an der Innenwand sehr glatte Formen (meist aus Blei oder Zinn), in deren Achse der Docht ausgespannt ist, oder durch „Angiessen" der Dochte mit der Kerzenmasse (umgekehrtes Ziehen, nur für Wachs gebräuchlich) darstellen. — Talgkerzen fertigt man nach den beiden erstgenannten Methoden, Stearin- und Paraffinkerzen durch Giessen. Der grossen Neigung des Stearin, grossblättrig zu krystallisiren, wird dadurch begegnet, dass man die gerührte Masse vor dem Gusse ziemlich weit erstarren lässt und die Formen stark vorwärmt: ein Zusatz von Paraffin führt zu demselben Ergebnisse. — Die Paraffinkerzen sind leicht ungleichförmig, undurchsichtig und gehen schwer aus der Form. Diesen Uebelständen wird dadurch begegnet, dass man die Formen noch höher (70°) erhitzt als das Paraffin (60°) und sie wenige Minuten nach dem Gusse in kaltes Wasser taucht.

Die Tränkung (Präparirung) des *Dochtes* (s. „Erzeugniss") geschieht mit verdünnten Lösungen von Borsäure, Ammonphosphat u. dergl.

Ausführung. Das *Giessen* geschieht gegenwärtig meist durch sinnreiche, kontinuirlich arbeitende Maschinen. Die fertigen Stearinkerzen werden durch Sonnenlicht gebleicht, dann beschnitten und polirt. Ganz ähnlich geschieht das Giessen der Paraffinkerzen, nur werden diese „klar" gegossen, d. h. die Paraffinmasse ist noch vollkommen flüssig, während man beim Giessen von Stearinkerzen durch Rühren bereits vor dem Giessen die Krystallisation beginnen lässt. Wachskerzen haften wegen ihrer Klebrigkeit an den Formen und lassen sich deshalb schlecht giessen; man begiesst daher die Dochte unter fortwährendem Umdrehen so lange mit Wachs, bis die erwünschte Dicke erreicht ist und giebt den Kerzen dann durch nachheriges Ausrollen die cylindrische Gestalt. Altarkerzen werden meist durch Einlegen des Dochtes in Platten, die man nachher zusammenbiegt, hergestellt. Neuerdings verwendet man auch zur Fabrikation der Wachskerzen Pressen. Wachsstock wird wie Draht (aber umgekehrt) „gezogen". Man lässt den Docht durch eine

flache Pfanne mit geschmolzenem Wachs gehen. Am Boden der Pfanne ist ein Haken angebracht, durch welchen der Docht hindurchlauft. Beim Austritt aus der Pfanne passirt er ein Zieheisen mit konischen Oeffnungen von verschiedener Weite. Das erste Mal wird er langsam durch die engste genommen, ein folgendes Mal durch die nächst weitere und so fort bis die gewünschte Dicke erlangt ist.

Aufsicht s. b. Gasbeleuchtung I, 102.

Kunstbutter.

Allgemeines. Wirthschaftliches und Geschichtliches. Begründer der Kunstbutter-Industrie ist Mège-Mouriès. Er stellte seine ersten Versuche mehrere Jahre vor 1870 auf dem kaiserl. franz. Landgute Vincennes an, bereitete bereits vor dem Kriege fabrikmässig ein butterartiges, „Oleo-Margarin" bezeichnetes Produkt und steht an der Spitze der Société anonyme d'alimentation, welche seit 1872 Kunstbutter als Margarine Mouriès in den Handel bringt. Es sollen täglich 20—30 t producirt werden. Das Aufblühen dieser Industrie in Paris wurde durch die Einschliessung 1870—71 sehr befördert. In Oesterreich wurde die erste Kunstbutterfabrik von Sarg im Anschluss an seine bekannte Millykerzenfabrik im Herbste 1873 errichtet, seit dem Februar 1874 findet sich ihr Fabrikat als Prima-Wiener-Sparbutter im Handel, von der zur Zeit ebensoviel konsumirt wird, wie 30000 Kühe bei mittlerer Milchergiebigkeit würden liefern können. Ausserdem produciren eine zweite Wiener Fabrik, sowie Fabriken in Berlin, Stettin, Erfurt, Dortmund, Cöln, Dresden, Heilbronn, Mannheim, Frankfurt a. M., Hamburg, München, Petersburg, Moskau und Newyork Kunstbutter. In Hamilton wurden in einer einzigen Fabrik wöchentlich mehr als 1 t Kunstbutter fabricirt. Die Pariser und Nanziger Fabriken führen selbst nach Deutschland aus. Die Frankfurter Oleomargarinfabrik liefert 3 Sorten von Kunstbutter, von denen die erste roh genossen werden kann. — Im Staate Newyork darf jede künstliche Butter nur unter dem Namen „Oleomargarin" verkauft werden. (Empfehlenswerthes Beispiel.) — Die Fabrikation wird am ökonomischsten in Verbindung mit der von Stearin betrieben.

Erzeugniss. Kunstbutter, Sparbutter, Oleo-Mar-

garin, Margarine Mouriès, eine der Kuhbutter im Aussehen mehr oder minder gleichende, sehr ähnlich schmeckende Masse. Die Kunstbutter unterliegt dem Ranzigwerden weit weniger als die Kuhbutter. Sie ist um 8—14 Proc. wasserärmer als jene. Es werden von ihr verschiedene Sorten dargestellt, von denen man die besten unmittelbar zum Genuss, die geringeren zum Backen und Kochen verbraucht.

Rohstoff. Frischer Rindstalg, bezw. das daraus abgeschiedene Oleïn, frische Milch, Kuheuter, Schaf- oder Schweinemagen u. s. w.

Fabrikation. Uebersicht. Das ausgeschmolzene Fett wird wie bei der Stearinfabrikation durch Pressen in Stearin und Oleomargarin zerlegt. Das letztere erlangt durch die Behandlung mit den löslichen Theilen der Milchdrüsen, welche die Eigenschaft besitzen, ein Gemenge von Wasser und Fett zu emulsioniren (Mége-Mouriès) die physikalischen Eigenschaften der Butter.

Ausfuhrung (wie sie von F. A. Sarg's Sohn & Co. zu Liesing bei Wien betrieben wird). Der als Rohmaterial dienende frische Rindstalg wird in grossen, mit Jalousien versehenen Wagen der Fabrik zugeführt und lagert in diesen je nach der Jahreszeit auf Eis oder dünn ausgebreitet auf Hurden. Man entfernt zunaechst die fleischigen, blutigen und unreinen Stucke, bringt die reinen Stucke Talg mit Hulfe eines Paternosterwerkes zwischen zwei mit konischen Zahnen versehene Walzen, welche den Talg zerkleinern und die Membranen zerreissen. Von diesen Walzen fallt er in einen Bottich, der mit Dampf geheizt ist; auf je 1000 kg Fett werden 300 kg Wasser, 1 kg Potasche und 2 zerschnittene Schaf- oder Schweinemagen zugesetzt, wahrend die Temperatur auf 45° erhalten wird. Nach etwa 2 Stunden ist das Fett durch den Einfluss des Ferments und der Warme vollstandig von den einschliessenden Membranen befreit und geschmolzen. Es wird durch Leinwandbeutel colirt und nach Zusatz von 2 Proc. Salz bei 45° zwei Stunden der Ruhe uberlassen, hierauf in Gefassen von verzinntem Eisenblech bis zum folgenden Tage in einen auf 20 bis 25° erwarmten Raum gebracht. Nach dieser Zeit ist die Masse geronnen und liefert nunmehr unter der hydraulischen Presse bei 25° 40—50 Proc. Stearin von 40—50° Schmelzpunkt, welches in die Stearinfabrikation geht. Die aus der Presse abfliessenden 50—60 Proc. Oleomargarin gelangen in hölzerne Rinnen, in denen sie gewaschen und gekühlt werden. Nachdem dieses Oleomargarin von 20—22° Schmelzpunkt erstarrt und durch Kneten homogen gemacht ist, gelangt es entweder (z. B. als Schiffsproviant) direkt zum Consum, oder, falls die feinern Sorten Kunstbutter hergestellt werden sollen, bringt man 50 kg flussiges Oleomargarin, 25 l Kuhmilch und 25 l Wasser, welches die löslichen Theile von 100 g zerkleinerter Milchdrüse enthalt, in ein Butterfass und bewegt die Masse etwa 1/4 Stunde lang. Es hat sich alsdann ein gleichmässiger,

dicker Rahm gebildet, welcher bei fortgesetztem Schlagen die Butter aussondert. Durch Eingiessen von kaltem Wasser in das Butterfass wird die Kunstbutter zum Erstarren gebracht. Sie schliesst gleich der gewöhnlichen Butter Buttermilch ein, von der sie durch Kneten mit Wasser befreit wird. Farbe, Geruch und Geschmack werden durch Zusatz von Butterfarbe, Butteräther und Cumarin ertheilt, auch die Consistenz lässt sich der herrschenden Temperatur anpassen, indem man kleinere oder grössere Mengen Stearin in die Butter lässt.

Seifensiederei.*)

Allgemeines. Geschichte. Das früheste Alterthum kannte die Seife nicht: bei einer genauen Beschreibung des Waschens in der Odyssee (Nausikaa) wird sie nicht erwähnt. Auch im alten Testament ist nur von „borith" (vegetabilisches Laugensalz, Soda) und „neter" (mineralisches Laugensalz, Soda) die Rede (Jerem. II, 22 und Maleachi III, 2) Die erste sichere Nachricht über Seife stammt von Plinius, welcher berichtet, dass dieselbe aus Fett und Asche, und zwar am besten in Deutschland, bereitet werde. Er spricht bereits von harter und weicher Seife und von ihrer Darstellung aus Buchenasche und Ziegentalg. Dieses ursprüngliche Verfahren hat die Seifensiederei auch, als sie (weil der Verbrauch durch Angewöhnung von leinener Wäsche wuchs) zum Gewerbe wurde, bis zur Erfindung des künstlichen Sodaprocesses (durch Leblanc) bewahrt. Die harten Seifen wurden in den nördlichen Ländern aus Talg, Holzasche und Kochsalz, in den südlichen aus Baumöl und natürlicher Soda, die weichen Seifen aus Thran, trocknenden Oelen und Aschenlauge bereitet. Die künstliche Soda und der dabei gewonnene Seifenstein hat die Holzasche und natürliche Soda immer mehr verdrängt. Fast gleichzeitig wurde in Deutschland der Verbrauch an Talg durch ausländische, zur Fabrikation besonders geeignete Fette (s. o.), namentlich Palm- und Cocosöl mehr und mehr eingeschränkt. Geschah dies auch zu Gunsten einer ökonomischeren Darstellung, so war doch das Publikum von jetzt an dadurch, dass jene Fette unbemerkbar eine grosse Verdünnung, bezw. Verfälschung der Seife gestatten

*) Ausführlich in Knapp's Lehrbuch der chem. Technologie. Aus demselben sind mehrere Stellen in dieses Capitel aufgenommen.

(Schleifen, Füllen), der Täuschung und dem Betruge ausgesetzt. — Einen wichtigen und höchst geeigneten Rohstoff lieferte auch (seit Ende vorigen Jahrhunderts) die Stearinfabrikation in der dort als Nebenprodukt gewonnenen Oelsäure, durch dieselbe wurde die Abspaltung von Glycerin erspart. Die Anwendung von Wasserglas, Phosphaten und dergl. als geeignete Zusatzstoffe gehört der neuesten Zeit an. — Das Verständniss des Verseifungsprocesses ermöglichten erst die Untersuchungen von Chevreul (1823), welcher dadurch den Grund zu einem wissenschaftlichen Verfolge der Praxis des Seifensiedergewerbes legte. Diese durchgeführt und zu einem wesentlichen Abschlusse gebracht zu haben, ist das Verdienst namentlich von Knapp und seinen Schülern (Fricke u. a.).

Wirthschaftliches und **Statistisches.** Der bekannte Ausspruch Liebig's (in seinen „chemischen Briefen") „der Verbrauch von Seife ist ein Maassstab für die Kultur der verschiedenen Völker", zeigt die hohe wirthschaftliche Bedeutung dieser Industrie. Auch die Seifensiederei hat aufgehört ein landwirthschaftliches Gewerbe zu sein; die folgenden Zahlen erweisen, welche bedeutende Ausdehnung sie gewonnen hat. Genauere statistische Angaben über die Höhe der Gesammtproduktion liegen nur aus Frankreich vor. Dort erzeugten im Jahre 1873: 390 Fabriken mit 5254 Arbeitern und 709 P. S.*)-Dampfmaschinen: 186 428,1 t Seife im Werthe von 139 901 406 ℳ. Marseille allein gebraucht zur Seifenfabrikation 50 Mill. kg Soda. Deutschland steht unter den seifeerzeugenden Ländern erst in dritter Reihe, hinter England und Frankreich. Der auswärtige Handelsbetrag in Seife betrug nach Brachelli in den einzelnen Ländern im Jahre 1871: nach Oesterreich-Ungarn Einfuhr 525 t, Ausfuhr 360 t. Deutschland Einfuhr 485 t, Ausfuhr 2320 t. Grossbritannien und Irland Einfuhr —, Ausfuhr 8890 t. Frankreich Einfuhr 1320 t, Ausfuhr 127 t. Italien Einfuhr 1500 t, Ausfuhr 450 t. Diese Angabe stellt sich für Frankreich des Krieges wegen sehr ungünstig, im Jahre 1873 sind in Frankreich eingeführt 1205 t, ausgeführt 7835 t.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Seifen d. h. salzartige

*) Pferdestärken.

Verbindungen der aus den Fetten abgeschiedenen Säuren (wesentlich Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure) mit Kalium oder Natrium. Die meisten Seifen sind Gemenge mehrerer solcher Salze. [Wissenschaftlich nennt man auch die fettsauren Salze der Erden Seifen.]

Beschaffenheit und Zusammensetzung. Die Seifen des Handels enthalten häufig ausser den fettsauren Salzen noch Wasserglas, Harz (Kolophonium) als harzsaures Alkali, Natriumkarbonat, Natriumphosphat, Glycerin und namentlich Wasser. Aus der oft empfindlichen Abhängigkeit des Gelingens der Seifenfabrikation von dem Gewichtsverhältnisse jener Zusätze zu den eigentlichen Rohstoffen muss man vermuthen, dass dieselben sich höchst wahrscheinlich in einer, wenn auch lockeren, dem Hydratwasser ähnlichen, Verbindung mit den fettsauren Salzen befinden. — Die verschiedenen Seifen sind in allen Verhältnissen mit einander und mit Harzseife, Wasserglas u. s. w. mischbar. Sie sind in heissem Wasser vollständig, in kaltem theilweis, unter Abscheidung von basischem Salze, löslich und schäumen stark (durch die Ziehbarkeit der Seifenlösung bedingt). Beim Behandeln der Seife mit kaltem Wasser zerfällt dieselbe ähnlich den Salzen des Wismuths in eine unlösliche, saure (holzähnlich-faserige, oft seiden-glänzend aussehende) Verbindung und in eine lösliche, basische. Die Zersetzung geht um so weiter, je grösser die Menge des angewandten Wassers ist. Stearinsaures Kalium zerfällt nach Chevreul mit 5000 Th. Wasser in saures stearinsaures Kalium und Kaliumhydroxyd. Kochendes Wasser löst die Seifen vollständig und unzersetzt, aber beim Erkalten tritt die Zersetzung wie bei gewöhnlicher Temperatur ein. — Die Seifen lösen sich in Weingeist von verschiedenen Stärkegraden, in der Wärme leichter als in der Kälte. Beim Verdunsten scheiden sie sich in durchsichtigen, mit Krystallisationen durchsetzten Gallerten ab, die, wenn der gesammte Weingeist verdunstet ist, eine klare, durchsichtige, feste Masse bilden. — Entzieht man den Seifenlösungen durch Abdampfen Wasser, so werden sie mit steigender Concentration dickflüssiger, zuletzt zähe, im höchsten Maass zur Schaumbildung geneigt, fadenziehend. Erkalten die Lösungen im dickflüssigen Zustande, so gestehen sie je nach den Umständen zu Gallerte, oder zu vollkommen fester Masse. Die Gallerte, selbst die zu einer festen, harten Masse erstarrte Seifenlösung enthält reichlich Wasser, wovon ein erheblicher Theil mechanisch, ein anderer Theil chemisch gebunden ist und bei 100° C. zu-

rückgehalten wird. Diese Verwandschaft zum Wasser ist bei Seifen verschiedener Neutralfette sehr ungleich und bedingt Unterschiede von grosser praktischer Bedeutung. Sie äussert sich nicht blos in der Menge Wasser, die die Seifen im Erstarren zu binden vermögen, sondern auch im Verhalten zur Feuchtigkeit der Luft. Die Kaliseifen ziehen meist stark Wasser aus der Luft an, sind also sehr hygroskopisch; die Natronseifen trocknen an der Luft aus. Auch die Natur der Fettsäuren ist von ähnlichem Einflusse; bei gleicher Basis sind die Seifen der Oelsäuren hygroskopisch, dagegen nicht die der festen Fettsäuren. Stearinsaures Natrium giebt mit 10 Th. Wasser eine dicke Lösung, die bei 62° zu einer festen Masse erstarrt, stearinsaures Kalium zergeht mit derselben Menge Wasser zu einer dickflüssigen Masse. Oelsaures Natrium bedarf 10 Th. Wasser, um eine flüssige Lösung zu bilden, ölsaures Kalium bildet mit 2 Th. Wasser eine Gallerte, mit 4 Th. Wasser eine Lösung. Die Seifen der Oelsäure und des Kaliums quellen, auch wenn sie vorher trocken und fest waren, an der Luft allmählich wieder zu Gallerten auf. – Beim Erstarren der eingedickten Seifenlösungen zu festen, harten Massen findet eine ähnliche Zersetzung, in saure und basische Verbindungen statt wie bei der Auflösung in kaltem Wasser (s. b. „Verwendung"). Die erstarrten Produkte sind nicht mehr homogen, sondern undurchsichtig, getrübt („Fluss", „Naturfluss"). Bei den Gallerten ist dies nicht immer der Fall, namentlich erhalten sich die Gallerten aus Seifen mit Oelsäure und Kalium oft ganz durchsichtig und ungetrübt. — Natriumseife (mit Ausnahme der aus Cocosöl dargestellten) ist in Kochsalzlösung unlöslich. Durch Zusatz von Kochsalz zu Kaliumseife wird Natriumseife gebildet und abgeschieden. Auch in den Lösungen anderer Alkalisalze (Chloride, Sulfate, Karbonate, Hydroxyde) ist Natriumseife mehr oder minder schwerlöslich. Die Unlöslichkeit in Aetzlaugen steigt mit der Concentration der letzteren.

Eintheilung und Unterscheidung der Seifen. Man unterscheidet zwischen Kernseifen, welche nur fettsaure Salze enthalten, und Leimseifen, denen die, bei dem Verseifungsprocess ausser jenen noch vorhandenen, Stoffe (Glycerin, Lauge u. s. w.) beigemischt sind. Im Gegensatz zu reinen, echten Kernseifen heissen diejenigen, welche einen Wasserzusatz im Verseifungskessel selbst empfingen, geschliffene oder glatte, diejenigen, welche nachher, unmittelbar vor dem Erstarren, mit Wasser oder anderen werth-

losen Stoffen versetzt wurden, gefüllte Seifen. Die Kaliumseifen sind vermöge ihrer grossen Anziehung für Wasser (mit Ausnahme der harten und spröden aus Ricinusöl) stets gallertförmig, weich und mehr oder minder durchscheinend (weiche Seifen, Schmierseifen), die des Natriums dagegen sind selbst bei einem Wassergehalt bis zu $^3/_4$ ihres Gewichtes starr und hart (harte, feste Seifen). Auch der Aggregatzustand der in den Seifen enthaltenen Fettsäuren beeinflusst den der daraus dargestellten Seife: die Schmierseifen enthalten vorwiegend Oelsäure, die harten, Natriumseifen vorzugsweise Palmitin- und Stearinsäure. — Nach dem bei der Fabrikation angewandten Fette wird unterschieden zwischen Talg-, Oel- (Palmöl-, Cocosöl-), Oleïn-, Harz- u. s. w. Seifen. Gegenwärtig kommen meist Gemische dieser Seifen in den Handel.

Die Seifen des Handels. Talgseife: weisse Kernseife enthalt 23,8 Th. Wasser, 61,0 fette Sauren, 7,5 gebundenes Natron, 2,2 freies Natron, 3,0 fremde Salze, Rest 2,5; weisse geschliffene Seife: 28,8 Wasser, 58,0 fette Sauren, 6,8 gebundenes Natron, 1,6 freies Natron, 2,8 fremde Salze, Rest 2,5; weisse gerührte Seife: 39,1 Wasser, 42,5 fette Säuren, 5,8 gebundenes Natron, 3,0 freies Natron, 3,6 fremde Salze, Rest 5,7. — *Oelseifen* (dieselben heissen von den ursprunglichen Mittelpunkten dieser Industrie her auch Marseiller, venetianische, spanische Seifen). — *Cocosseife*, Zusammensetzung: 36,8 Wasser, 46,4 Fettsauren, 6,9 gebundenes Natron, 2,1 freies Natron, 3,3 fremde Salze, 5,4 in Weingeist unlösliche Bestandtheile (Stockhardt); sie enthalt das im Cocusnussöl enthalten gewesene Glycerin eingeschlossen und ist dadurch, sowie durch das weisse, alabasterartige Aussehen und den reichen, feinblasigen Schaum zum Toillettegebrauche beliebt. Unangenehm ist der, von dem Cocosnussöl herrührende, Geruch (welcher sich übrigens durch Wohlgeruche verdecken lasst), sowie der Umstand, dass die Seife beim Liegen an der Luft durch Trocknen schwindet. — *Palmölseife* wird selten für sich allein dargestellt. *Harzseife* (yellow soap) ist gelb, weich, höchst hygroskopisch und für sich allein unbrauchbar, man verwendet sie meist als Harz-Palmölseife (bräunlich-gelb, stark durchscheinend, rauh anzufühlen); früher wurde sie sehr ausgedehnt dargestellt, jetzt fabricirt man davon der relativ hohen Harzpreise wegen nur noch in geringem Umfange. An ihre Stelle ist vielfach die Wasserglasseife getreten, doch sind auch von dieser viele Seifensieder wieder zurückgekommen. Zusammensetzung: 62,95 fette Sauren und Harz, 8,03 Natron, 6.79 mineralische Beimengungen, 22,23 Wasser (Stein). — *Oelseife* (Elainseife) fast gelbbraun gefärbt, schaumt gut und enthalt wenig Wasser (Gegenfüssler der Cocosölseife). Dieselbe wird häufig, gemengt mit Harz- oder Palmöl- oder Cocosfettseife dargestellt. Zusammensetzung: 66 Proc. Fett-

säuren, 13 Proc. Natron, 21 Proc. Wasser. *Eschweger Seife* (Schweizer Seife, künstliche Kernseife). Ein dem Aeusseren nach sehr schönes, aus Palmöl (Talg) und Cocosöl dargestelltes und unerlässlich Natriumkarbonat enthaltendes (mit diesem wahrscheinlich chemisch verbundenes) Erzeugniss. Sie enthält bis zu 50 Proc. Wasser, ist aber trotzdem fest, hart, trocken und marmorirt. Zusammensetzung: 34,5 Palmölseife, 17,2 Cocosölseife, 2,0 kohlensaures Natron, 46,3 Wasser (Knapp). — *Toilettseifen* werden die ausschliesslich kosmetischen Zwecken dienenden Erzeugnisse genannt. — *Schmierseife, grüne, schwarze Seife* enthält 39,2—44,0 Proc. fette Säuren, 8,8—9,5 Proc. Kali und 46,5—52,0 Wasser, sie ist eine Lösung von Seife in freiem Alkali. Man findet sie vielfach mit (werthloser) Stärke (10—15 Proc.) versetzt. — *Wasserglasseife* genügt in vieler Beziehung den Anforderungen, welche man an eine Seife stellt. Sie ist gegenüber den Harzseifen nicht klebend, ferner geruchlos und von hellerer Farbe. Das Wasserglas hat zunächst einen weichmachenden Einfluss auf das zum Waschen verwandte Wasser und bedingt dadurch eine Ersparung an der hierzu sonst erforderlichen, theuren Seife. Dann wirkt Wasserglas ähnlich der Seife direkt verseifend. Es besitzt aber ein geringeres Verseifungsvermögen als diese (s. a. Verwendung). — *Thonerdeseife* dient zum Wasserdichtmachen von Geweben, *Manganseife* als Siccativ, *Zinnseife* zum Aviviren.

Verwendung. Abgesehen von einigen untergeordneten Verwendungen (zur Härtebestimmung des Wassers, zum Geschmeidigmachen) dient die Seife als Reinigungsmittel beim Waschen (zum Schönen in der Färberei). Man verwendet dazu fast ausschliesslich feste Seifen. Nur zum Entfetten der Wollgewebe, zum Walken, zum Reinigen von Fussböden u. s. w., dient Schmierseife. — Beim Reinigen der Gespinnste und Gewebe muss die Seife langsam, für den Handgebrauch (Toiletteseife) muss sie flotter „loslassen" (Knapp).

Wirkung der Seife beim Waschen. Nach Berzelius ist dieselbe zurückzuführen auf: 1) die Leichtzersetzbarkeit dünner Seifenlösungen unter Bildung von sauren, fettsauren Salzen und freiem Alkali, welch' letzteres wie alle Alkalilaugen. 2) lösend, emulsionirend und dadurch (gemeinsam mit dem entstandenen Schaume) beseitigend auf den Schmutz, namentlich auf die Fetttheile einwirkt. Die Anwendung von Seife soll demnach nur die Bildung einer sehr verdünnten Alkalilösung veranlassen. Knapp hebt dagegen hervor, dass selbst verdünnte Alkalilauge die Gewebe rauh und spröde und die Haut unbehaglich mache, dass ferner bei jener Annahme auch Wasserglaslösung (noch alkalischer als Seife) genau wie diese wirken müsse, was bekanntlich nicht der Fall ist,

dass die Seife ferner nach Berzelius' Auffassung nur dann zur Wirkung gelangen könne, wenn sie zersetzt werde. In kochendem Wasser, in dem sich die Seife unzersetzt löst, die Zersetzung wenigstens nicht sichtbar wird, in kalter concentrirter Lösung, in der gleichfalls eine Zersetzung bis zum Freiwerden von Alkali nicht stattfindet, müsste danach (der Erfahrung entgegen) ihre Wirkung aufhören. Knapp fügt daher als dritte sehr wichtige Eigenthümlichkeit einer Seifenlösung die grosse Benetzbarkeit für fast alle Körper (sie übertrifft darin fast alle Flüssigkeiten) hervor. Diese Eigenschaft bedingt eine höchst innige Berührung des zu reinigenden Körpers (Haut, Gewebe) mit der Seife. Das Seifenwasser durchdringt die Zeuge, Gewebe u. s. w. viel leichter und vollständiger und befeuchtet die Oberflächen vollkommener als blosses Wasser; es verdrängt die an der Oberfläche der Körper verdichtete Luftschicht leicht und schiebt sich durch Capillarität zwischen die Oberfläche der zu reinigenden Gegenstände und die anhängenden Schmutztheile hinein, diese loslösend und entfernend. — Bei der Anwendung von Seifen, welche andere Stoffe enthalten, tritt deren Wirkung noch zu der der Seife hinzu. Natriumphosphat und Wasserglas wirken, indem sie die Abscheidung des im Waschwasser gelösten Kalks veranlassen, zunächst weichmachend auf jenes und bedingen dadurch eine Ersparniss an fettsaurem Salz. In dem Wasserglas wirkt ausserdem die Alkalität dieses alkalischen Salzes und seiner Zersetzungsprodukte (ähnlich wie bei der Seife s. o.), ferner die Kieselsäure. [Wolle lässt sich nach dem Waschen mit Wasserglas nicht mehr „kämmen".]

Nebenerzeugniss, alkalihaltige Laugen.

Rohstoff. Hauptrohstoff. 1) *Fette, Fettsäuren und diesen ähnlich (verseifend) wirkende Stoffe.* Von den festen Fetten: Talg, Cocosfett, Palmfett, Schweineschmalz, von den flüssigen Olivenöl, Rapsöl, Erdnussöl, Ricinusöl, Thran, Leinöl und Hanföl s. S. 160 ff. [Die fünf ersten (nicht trocknenden) Oele geben eine weniger weiche Seife als die trocknenden.] — Von den Fettsäuren wird verwandt die Oelsäure („Olein") der Stearinfabriken (am liebsten die bei der Kalkverseifung gewonnene). — An Stelle von Fettsäuren finden Verwendung: Kolophonium, Fichtenharz (Harzsäuren, Pininsäure), Wasserglas (kieselsäurereiches); das letztere, sowie Alkaliphosphat auch als Alkali liefernder Rohstoff.

2) *Alkali.* Früher wurde dasselbe auch bei der Dar-

stellung von **Natriumseifen** in Deutschland zunächst in Gestalt von **Aetzkali**, welches man in den Seifensiedereien selbst aus Holzasche bereitete, verwandt (die gebildeten Kaliumseifen wurden dann nachher durch Umsetzung mit Kochsalz in Natriumseifen übergeführt); jetzt benutzt man für die Natriumseifenfabrikation hin und wieder den von den Sodafabriken gelieferten **Seifenstein** (Aetznatron), meist wird derselbe aber in den Seifensiedereien aus Soda dargestellt (S. 411). [Man benutzt dazu eiserne Kessel über freiem Feuer, in grösserem Betriebe auch wohl Dampf. In dem Kessel wird zunächst Wasser, oder (meist) das letzte Waschwasser von der letzten Laugenbereitung (Abwässerlauge) zum Sieden erhitzt; alsdann füllt man Soda ein und zwar nicht unmittelbar in den Kessel, sondern in einen in diesen hineinhängenden Siebkasten (derselbe soll verhindern, dass Steine und dergl. in die Lauge gelangen). Sobald alles gelöst ist, wird in derselben Weise der Kalk zugegeben. Nach $^1/_2$ ständigem Kochen nimmt man das Feuer fort, lässt absitzen und zieht eine Lauge von 20—25° B. ab; ein nochmaliges Auskochen des Rückstandes ergiebt eine solche von 10—15° B.] — In Frankreich stellt man für die Seifenfabrikation eigens eine 30—40 Proc. Kochsalz enthaltende Soda (im Gegensatz zur „soude douze" „**soude salée**" genannt dar. In Amerika soll man auch **Natriumaluminat** („Natrona refined Saponifier"), das Zwischenprodukt der Kryolithindustrie verwenden;*) die Seifensiedereien stellen sich dasselbe aus Kryolith selbst dar. — Zur Fabrikation von **Kaliumseifen** verwendet man natürlich auch jetzt noch Aetzkali, aus Potasche gewonnen. Die **Darstellung der Aetzkalilauge** aus Potasche geschah früher wie bei der Gewinnung der Potasche (I, 377) beschrieben im s. g. „Aescher".

Hülfsstoffe. Bei der Darstellung vieler Natriumseifen: **Kochsalz**. Früher wurde dasselbe auch allgemein zur Ueberführung der Kalium- und Natriumseifen benutzt. — Unter Umständen finden ferner Verwendung **Alkalicarbonat**, **Wasserglas**, **Alkaliphosphat**, **Knochen**, häufig auch ganz werthlose Zusätze wie Stärke, ferner **Farb- und Riechstoffe** (zum Färben der Toilettseifen) u. s. w.

Fabrikation. Uebersicht. *Theorie der Seifenbildung.* Das Verfahren besteht bei Anwendung von Neutralfetten in der Zersetzung der Fette (Glyceride) mit Aetzalkali unter Bildung von fettsaurem Alkali (Seife) und Glycerin. Bei Anwendung freier Fettsäuren (z. B. Oelsäure) findet (unter

*) Natriumaluminat verseift Fette nicht.

Wasseraustritt) einfache Verbindung statt. Der Vorgang lässt sich im letzterem Falle auch mit Alkalikarbonat vollziehen. Bei Verseifung der bereits theilweis zersetzten Fette (Cocosöl, Palmöl u. s. w.) finden beide Processe nebeneinander statt. — Meist gesellt sich zu der Bildung der eigentlichen Seife noch die Einverleibung bezw. Verbindung mit gewissen Zusatzstoffen wie Wasser, Wasserglas, Harz, Natriumkarbonat, Natriumphosphat, Glycerin u. s. w. — Das Alkali wirkt am energischsten in der Form des Hydroxyds; die Karbonate und Sulfide verseifen gleichfalls aber schwacher. Die letzteren in der Kälte besser als die ersteren; sogar Monoalkalicarbonate (Bicarbonate) wirken, wenn auch nur langsam bei Siedhitze. Ammoniak vereinigt sich zwar mit den freien Fettsauren zu loslichen Seifen; dieselben sind aber in der Warme so zersetzlich, dass Ammoniak zum Verseifen unbrauchbar ist.

Da die beim eigentlichen Verseifungsprocess betheiligten beiden Stoffe Fett und Alkalilauge sich nicht mischen, so kann der Vorgang immer nur an verhältnissmässig wenigen Berührungspunkten stattfinden und muss daher scheinbar langsamer verlaufen als andere chemische Umsetzungen. 100 Th. Schweinefett bedürfen z. B. einer Behandlung (mit Alkali) von 2 Tagen bei 70—90° C. um verseift zu werden. Siedetemperatur befördert den Vorgang nicht. Derselbe lässt sich aber dadurch erheblich beschleunigen, dass man das Fett in einen in Wasser äusserst fein vertheilten Zustand, in den einer **Emulsion** überführt. Dies geschieht leicht durch Behandlung des Fettes (bei einer Temperatur, welche über der des Schmelzpunktes liegt) mit sehr verdünnter Alkalilösung. [Die Emulsion löst sich unter dem Vergrösserungsglase zu einem, in der klaren Flüssigkeit schwimmenden, Haufwerk sehr kleiner durchsichtiger Fettkügelchen auf.] Mischt man diese Emulsion mit einer Aetzalkalilauge von nicht unter 3 Proc. Alkaligehalt, so ist nach einigen Stunden die Seifenbildung vollendet. Auf einer klaren Lösung (von Alkali und Glycerin) schwimmt ein zusammenhängender Seifenkuchen. Beobachtet man den Vorgang unter dem Vergrösserungsglase, so sieht man die scharfe Begrenzung der Fettkugelchen allmahlich undeutlich werden, sie nehmen unbestimmtere, mehr buchtige Umrisse an und umgeben sich mit einem Hofe. — Bei feinzertheilten Fetten geht demnach die Seifenbildung schon in der Kalte und mit grosser Leichtigkeit von statten. (Knapp.)

Praxis der Seifenbildung. Während nach obigem die Seifendarstellung am vortheilhaftesten in der Kälte nach

vorangegangener Emulsionirung vorgenommen würde, vollzieht man sie allgemein bei Siedetemperatur. Auch ein aussichtsvoller Vorschlag (Pelouze, Jünemann), unter erhöhtem Drucke zu arbeiten ist, wiewohl er die Anwendung eines verhältnissmässig grossen Theiles Alkali in Gestalt von Karbonat (und zwar geringerer Sorte) gestattet, nicht in die Praxis eingedrungen. — Da, wo es sich um einfache Verbindung von Fettsäure und Alkali handelt (Oleïn), bedarf man zur eigentlichen Verseifung keiner Siedetemperatur, wohl aber, um die übrigens fertige Seife einzudicken.

Bei der Ausführung der Verseifung*) ist eine Umständlichkeit durch die Thatsache bedingt, dass man die Laugen nicht in der, zur raschen Seifenbildung erforderlichen, Concentration anwenden kann. Die in solchem Falle im ersten Anfange sich bildende kleine Seifenmenge würde durch die starke Lauge ähnlich wie durch Kochsalz (s. bei „Erzeugniss") abgeschieden werden, dabei das noch unangegriffene Fett umkrusten und dadurch der ferneren Einwirkung des Alkalis entziehen. Man muss daher namentlich anfangs schwache Laugen verwenden, welche im Verlaufe des Siedens und Rührens nach und nach das Fett zersetzen (Ansieden). Die anfangs emulsionartige Flüssigkeit wird allmählich klar und syrupförmig, gallertartig (Seifenleim, Sieden auf Leim). Die Fettsäuren sind im „Seifenleim" aber noch nicht mit Alkali gesättigt, derselbe stellt gleichsam saure fettsaure Salze dar. Die vollständige Neutralisation (Klarsieden) kann man nicht durch blosse, fortgesetzte Behandlung des Seifenleims mit Laugen erreichen, da die letzteren, der Masse einfach zugesetzt, auf eine, ihre Wirksamkeit aufhebende Schwäche verdünnt werden würden. Man muss daher gleichzeitig concentriren. Dieses wird bei allen Seifen, welche sich durch Kochsalz ausscheiden lassen, ohne dadurch eine Veränderung zu erleiden, also mit Ausnahme der Cocosöl- und Kaliumseifen (die letzteren würden durch Kochsalz in Natriumseifen übergeführt werden) durch das „Aussalzen" erreicht. Der Zusatz von Kochsalz (12—16 Proc.) bewirkt eine Abscheidung des Seifenleims in concentrirter Gestalt von der überschüssigen Lauge (Wasser) und Glycerin (Unterlauge). Der Seifenleim erhebt sich dabei in griesförmiger Gestalt an die Oberfläche. Das Aussalzen bezweckt gleichzeitig eine Reinigung, ein Auswaschen der Seife, insofern die grösste Menge der verunreinigenden und „Nichtseife"-Bestandtheile in die Unterlauge gedrängt werden. Ein Theil derselben (Bluttheilchen, leimgebende, harzige und färbende Stoffe oder deren durch das Alkali erzeugten Zersetzungsprodukte) lassen sich nicht aus der Seife fern halten, sie haften derselben hartnäckig an und ertheilen ihr eine graue, gelbliche oder bräunliche Färbung. Auch die von Kalk und Eisen, welche den Rohstoffen beigemengt waren, herrührenden unlöslichen und gefärbten Kalk- und Eisenseifen lassen sich schwer beseitigen; sie gehen gleichfalls

---

*) S. a. Knapp, chem. Technologie.

nicht in die Unterlauge. Während sie in der heissen Seife gleichmässig vertheilt sind, werden sie beim Erkalten „gleichsam ausgestossen, sammeln sich an einzelnen Stellen mit einer gewissen Regelmässigkeit in grösseren oder kleineren Gruppen an“ und verleihen der fertigen Seife dadurch ein marmorartiger Aussehen (marmoriren). Diese Verunreinigungen lassen sich nur dadurch beseitigen, dass man die Seife im Kessel soweit verdünnt, dass sich die schwebenden Theilchen bei ruhigem Stehen absetzen können. Die auf diese Weise gereinigte Seife enthält dann stets mehr Wasser als die marmorirte, ein Umstand, der früher, wenn man durch Zusatz von Farben u. s. w. auch in wasserreichen Seifen eine künstliche Marmorirung erzeugte, die Marmorirung als Anzeige einer besseren Beschaffenheit erscheinen liess. — Früher, als man auch die Natriumseifen noch mit Kaliumhydroxyd darstellte, hatte das Aussalzen die weitere wichtige Bestimmung, das (leichtlösliche) fettsaure Kaliumsalz in das (schwerlösliche) entsprechende Natriumsalz überzuführen. [Nach Versuchen von Oudemans wird dabei übrigens nicht die Gesammtmenge der Kaliumseife in das Natriumsalz übergeführt.] — Nach dem Aussalzen beseitigt man die Unterlauge, setzt wiederum Lauge zu und kocht. Dieses Verfahren des abwechselnden Aussalzens und darauf folgenden Behandelns mit neuen Mengen Lauge wird so lange fortgesetzt, bis die Seife gesättigt ist (Sieden auf dem ersten, zweiten, dritten Wasser). — Bei hinreichender Verdünnung können sich die mit Alkali gesättigte Seife, überschüssige Lauge und Alkalisalze nebeneinander in Lösung befinden. Bei fortgesetzter Concentration durch Eindampfen scheidet sich dann aber die Seife als „Kern“ auf der Oberfläche ab. Die dabei (Sieden auf Kern) auftretenden Erscheinungen beschreibt Knapp in folgender Weise: Die Flüssigkeit siedet anfangs ruhig unter dünnschaumiger Beschaffenheit. Allmählich wird die Seifenmasse und der Schaum zäher, nach einiger Zeit erkennt man an der Art, wie die Probe vom Rührscheit abfliesst, dass die Concentration den Grad erreicht hat, wo Seifenlösung und Salzlösung sich von einander scheiden. Man sieht deutlich, wie das Rührscheit von einer dünnen Flüssigkeit (Kochsalzlösung) benetzt ist, über welche die zähere Seifenlösung in flachen Klumpen oder Flocken hinabgleitet, ohne daran anzuhaften oder theilweise hängen zu bleiben. Von nun an wird die Seifenlösung fortwährend dicker. Die Salzlösung sammelt sich mehr und mehr am Boden des Gefässes; die obenauf schwimmende Seife siedet in immer grösseren Schaumblasen, welche stets zäher werdend, allmählich dem von unten aufsteigenden Dampfe den Durchgang erschweren. Die Oberfläche theilt sich nunmehr in mehrere, durch tiefe Furchen getrennte Felder, welche nicht frisch und weich wie der Schaum in den Furchen, sondern gleichsam als trockne Platten erscheinen, die vom Dampf zur Seite gedrückt, sich träge und langsam über- und untereinander schieben. Diese Art zu sieden und Blasen zu werfen, bezeichnet der Seifensieder nach einander mit den Ausdrücken „Zachsieden“ und „Platten bilden“. Alsbald ist dem Dampfe das Entweichen durch die zähe Masse so erschwert, dass er sich mit Gewalt, wie aus Kratern, Bahn bricht und (besonders in dem

bedeckten Kessel) ein eigenthümliches Geräusch („Pfeifen") verursacht. Endlich naht sich der Zeitpunkt, wo Seife und Salz in Bezug auf ihre Anziehung zum Wasser mit einander ins Gleichgewicht gekommen sind. Dieser Zustand giebt sich daran zu erkennen, dass die Seife, bisher immer schaumig und aufgetrieben, plötzlich gerinnt und zusammensinkt, indem der Schaum zu rundlichen, massiven, von einander getrennten Körnern, zu einer Art Niederschlag von kurzen, dichten Flocken vom Ansehen gekochter Grütze zusammenfallt, welche scharf von der Salzlösung geschieden sind. In diesem Zustande („Kern") steigt die Masse selbst bei dem heftigsten Feuer nicht mehr, man sieht nur, wie die Salzlösung von unten her von Zeit zu Zeit heftig, unter starkem Aufbrodeln, über den Kern heraufgeworfen wird und wieder zurücksinkt, das „Aufpoltern", „Aufschmeissen". Wird die Seife, nachdem sie im Verlaufe des Siedens sehr dickflüssig geworden, zum Erkalten herausgenommen, so erstarrt sie zu einer Masse, deren Härtezustand jedesmal dem gerade stattfindenden Wassergehalte entspricht. Nach gehöriger Ruhe scheidet sich die Salzlösung als eine besondere Schichte („Unterlauge") ab und kann bequem von dem obenauf schwimmenden Kern getrennt werden. In diesem Zustande ist die Seife im niedrigsten Wassergehalte, mit dem sie überhaupt hergestellt werden kann (Kernseife), aber sie vereinigt sich auch nach längerer Zeit und in der Wärme nicht mehr zu einer zusammenhängenden Masse; sie würde nach dem Erstarren in der Form statt einer festen eine mehr bröckliche Seife bilden. Um nun diesem anhydridartigen Erzeugnisse den erforderlichen Zusammenhang zu verschaffen, setzt man ihm wiederum Wasser, in der Regel in Form dünner Laugen zu. Geschieht dieser Zusatz über die gerade erforderliche Menge hinaus, so erhält man, falls derselbe noch im Kessel erfolgte, geschliffene Seife, falls er erst später ausserhalb desselben unmittelbar vor dem Erstarren geschah, gefüllte.

Verseifung auf kaltem Wege. Bei denjenigen Rohstoffen, welche theilweise bereits zersetzt sind und somit freie Fettsäure enthalten (Cocosöl, Palmöl) oder ganz aus solcher bestehen (die Oelsäure aus den Stearinfabriken), ist der Vorgang viel einfacher und weniger kostspielig, da die freien Fettsäuren sich leicht und rasch mit Alkali verbinden. Ausserdem hält ein Seifenleim um so weniger Wasser, je flüssiger das Fett war, aus dem er gewonnen wurde. Er wirkt daher auch um so weniger verdünnend auf neu zugesetzte Laugen. Solche Seifen lassen sich daher bei gewöhnlicher Temperatur durch blosses „Rühren" herstellen (Verseifung auf kaltem Wege). Namentlich Toiletteseifen stellt man gegenwärtig vielfach auf kaltem Wege dar. Natürlich muss die Temperatur stets über der des Schmelzpunktes des angewandten Fettes liegen. — Die Seifen, bei deren Bildung nicht ausgesalzen wurde, enthalten natürlich das Glycerin, die Verunreinigungen und die im Ueberschusse zugesetzte Lauge.

Ausführung. *Allgemeines.* Alle das „Sieden" der Seife umfassenden Processe, das Schmelzen des Fettes, die Erzeugung des Seifenleims, das Aussalzen, Kochen auf Kern u. s. w. werden in

konischen Kesseln aus Kupfer oder Schmiedeeisen mit gewölbtem Boden vorgenommen, welche bis zu 15 t fassen. Vom tiefsten Punkte des Kessels führt zuweilen ein Rohr zum Ablassen der Unterlauge, welches an seiner Mündung mit einem Hahne versehen ist, nach aussen. Die Erwärmung geschieht gegenwärtig fast beinahe ausschliesslich durch direkte Feuerung von unten. Indessen gewinnt die Dampfheizung, welche in Frankreich schon seit Jahren mit Erfolg angewandt wird, auch in Deutschland mehr und mehr Eingang. Da hier nicht (wie in Frankreich) vorherrschend Kernseifen dargestellt werden, bei denen man den Ueberschuss an Wasser (Lauge) durch das Aussalzen abscheidet, sondern Schmier- und Eschwegerseifen, welche eine Entfernung des Wassers durch Eindampfen erheischen, so wird bei uns (einfach-) gespannter Dampf nur zum Vorsieden benutzt. Die Siedekessel besitzen dann sowohl Dampfheizung wie direkte Feuerung. Das Rühren geschieht mittelst langer, meist hölzerner Rührscheite. Die fertige Seife wird in grosse, rechtwinklig parallelepipedische Formen, meist aus Holz, in neuerer Zeit vielfach aus Eisen, mit schlechten Wärmeleitern umgeben, gegossen und nach dem Erkalten mittelst Messingdraht, neuerdings mittelst sehr sinnreicher Maschinen in lange oblongoide Stücke von quadratischem Querschnitte (Riegel) geschnitten. Die Formen sind so eingerichtet, dass sie sich bequem auseinander nehmen und zusammenfügen lassen. Der Boden war früher gewöhnlich mit Löchern versehen; er wird mit einem Tuche bedeckt, durch welches die von der Seife zurückgehaltene Lauge abfliessen kann, ohne Seife mit hinwegzuführen. Die vier Seitenwände lassen sich durch Nieten u. s. w. bequem mit dem Boden und mit einander verbinden. Mitunter wird die Seifenform auch aus einzelnen parallelepipedischen Rahmen auferbaut.

Talgseife. Das ältere, ursprüngliche Fabrikationsverfahren beruht auf der Anwendung von aus Holzasche dargestellter Kalilauge und von rohem, nicht ausgelassenem Talg. Ausbeute: 150–155 Proc. vom Talg Kernseife. Der Kessel wurde mit so viel Talg versehen als man verseifen (fortbringen) konnte, man stellte durch Sieden mit Feuerlauge (20° B.) zunächst eine milchartige Mischung her, die durch weiteren Zusatz von Abrichtelauge (Abrichten) in klaren Leim von Kaliumseife überging. Nun setzte man Kochsalz hinzu (Aussalzen) und erzielte dadurch bei fortgesetztem Sieden die Abscheidung von Natriumseife in griessartiger Form. Die Seife wurde in einen nebenstehenden Bottich geschöpft, um die Unterlauge zu beseitigen. Nachdem dies geschehen, behandelte man die Seife von neuem im Kessel mit Abrichtelauge, in welcher dieselbe sich wiederum zu Seife löste und setzte dieses abwechselnde Aussalzen und Abrichten so lange fort, bis die Verunreinigungen alle beseitigt und die Fettsäuren vollständig mit Alkali gesättigt waren. Bei Anwendung von rohem Talg reichte dazu eine fünfmalige Wiederholung kaum aus („Sieden auf dem zweiten, dritten u. s. w. Wasser“). Verfügte man über reinen Talg, so genügte eine zweimalige. Bei jedem folgenden Aussalzen konnte der Salzzusatz vermindert werden. Die übrigens fertige Seife wurde zuletzt auf den richtigen Wassergehalt gebracht, d. h. „klargesotten“. Das Schleifen (geschah und)

geschieht entweder von unten oder von oben. Das Schleifen von unten wird beim Sieden auf dem letzten Wasser durch dünnere Lauge und Einkochen bis zum Sieden in Platten statt auf Kern vorgenommen. Beim Schleifen von oben verdünnt man die von der Seife abgeschiedene Lauge soweit, dass die erstere wieder eine bestimmte Menge Wasser aus der letzteren aufnimmt. Wenn die Masse beim Drucken mit dem Daumen (Drucknehmen, „die Seife hat Druck") einen zusammenhangenden, sich biegenden, glanzenden Span giebt, der weder spröde (strotzig) noch schmierig ist, wenn die Lauge keinen „Stich" (brennenden, atzenden Alkaligeschmack) mehr hat, oder doch nur schwach „anfullt", so lasst man das Feuer ausgehen und schopft die Seife von der Unterlauge weg zum Verkühlen in die „Kuhlbutte", von da gelangt die noch flussige Masse in die bereitstehende Form. Zum Ausschopfen bedient man sich gewöhnlich kupferner Schopfer, die an einem langen hölzernen Stiele befestigt sind. Um das Aussickern der Unterlauge zu befordern, ist es nothwendig, die Seife vor dem völligen Erstarren mit einem eisernen Stabe umzurühren (zu kerben, zu schlagen). Bei raschem Erkalten und starkerer Schleifung des Kerns entsteht die „glattweisse" Seife; bei langsamem Abkühlen die „marmorirte". Man befordert die Marmorirung dadurch, dass man das Kerben mit einer gewissen Regelmassigkeit und nach gewissen Richtungen ausfuhrt. Die entstehenden Figuren werden „Mandeln", „Blumen" genannt.

Gegenwartig ist die Arbeit durch Anwendung von reinerem Talge und von Aetznatron einfacher und rascher ausführbar. Sie schliesst sich übrigens dem eben beschriebenen Verfahren an. Nach Deite *) wendet man eine Verbindungslauge von 10—12° B. an, und bringt zuerst $^1/_4$ von der gesammten, zum Verseifen gehörigen Laugenmenge in den Kessel, erhitzt zum Sieden und setzt dann den Talg hinzu. Das schmelzende Fett mischt sich sogleich mit der Lauge und die Masse beginnt bald zu sieden, zuerst ganz schaumig, nach und nach fangt sie an, sich zu klaren, sie wird durchscheinender, aber auch dickflüssiger. Man massigt jetzt das Feuer, um das Anbrennen zu verhüten und lasst weiter sieden, bis der Schaum verschwunden ist (Seifenleim). Lauge und Fett erscheinen auf dem Probelöffel oder dem Rührscheit nicht mehr getrennt, sondern als eine durchsichtige, glanzende Flüssigkeit, die in feinen Faden vom Probeloffel ablauft. Man setzt nun der Masse ein zweites Viertel Lauge (15—18° B.) zu. Diese wird sehr leicht „angenommen". Ist dies geschehen, so wirft man nach und nach so lange Kochsalz in den Kessel, bis sich die Seife vollstandig von dem Wasser getrennt hat. Der Leim gerinnt dann allmahlich zu weisslichen Flocken, die beim Herausnehmen mit dem Probeloffel die Salzlosung aus den Zwischenraumen ablaufen lassen. Man nimmt jetzt das Feuer unter dem Kessel fort und uberlasst das Ganze einige Stunden der Ruhe, damit sich die Unterlauge ruhig absetzen kann. Ist dies geschehen, so wird, wenn der Kessel mit einem Hahn versehen ist, die Unter-

*) Deite, Industrie der Fette. Braunschweig 1878.

lauge durch diesen abgelassen; ist kein Hahn vorhanden, so . die Seife oben abgeschöpft und dann die Unterlauge entfernt . den. Auch Pumpen, die beweglich sind und den Stiefel am . sten Ende haben, dienen vielfach zum Ablassen der Unterla. Nach Entfernung der Unterlauge kommt die Seife in den K. zurück und wird mit dem Reste der Lauge (18—20° B.) vers. Die Seife siedet zuerst schaumig, mit kleinen Blasen, nach und . werden dieselben grösser; schliesslich erfolgt das Sieden in . regelmässigen breiten Platten (Klarsieden). Aller Schaum ist . schwunden, die Seife hat Druck. Ist sie noch weich und sch. rig, so muss Lauge zugesetzt werden. Die fertige Kernseife . entweder in die Form zum Abkühlen gefüllt oder erst noch ges. fen. Man verfährt dabei, sowie beim Formen u. s. w. in der . (beim älteren Verfahren) beschriebenen Weise.

Marseiller (spanische, venetianische) Seife. Mars. bildete von Alters her, seit Mitte des XVII. Jahrhunderts, . Toulon und Lyon (neuerdings mit Nantes und Paris) den M. punkt einer grossartigen Seifenindustrie aus Olivenöl und nat. licher Soda. Gegenwärtig ist die letztere durch Le Blanc-S. deren Fabrikation seit Erfindung dieses Verfahrens in Mars. festen Fuss fasste, ersetzt. Neben Olivenöl verarbeitet man gr. Mengen anderer Samenöle, namentlich Mohnöl, Rapsöl, Leinöl . Schwarzen Meer, Sesamöl, Erdnussöl, Baumwollsamenöl aus Egypt. und Amerika. Von diesen allen wandern aber nur die geringer. schlecht oder gar nicht verkäuflichen Sorten in die Seifensiederei. so dass die letzteren dem Grosshandel mit Oelen zur Verwerthun. jener dienen. Das ursprüngliche Verfahren der Bildung einer v. züglichen Kernseife ist auch hier durch stärkeres Schleifen, V. setzen mit werthlosen Stoffen u. s. w. verändert. Man beginnt m. dem Vorsieden (Empâtage); aus Lauge von 8—11° B. und . wird eine Emulsion hergestellt. Dabei ist, weil noch keine Unte. lauge vorhanden, die Gefahr des Anbrennens sorgfältig zu verm. den. Nun folgt durch fortgesetztes Sieden (nach 24—28 Stunde. die Leimbildung. Man beseitigt das Feuer und salzt mit stark. kochsalzhaltiger Lauge (s. o.) Rohstoff aus (rompre la pâte). N. folgt (auf einer kleinen Schicht Unterlauge) das Klarsieden (coction. endlich zur Entfernung der Verunreinigungen und um der Seife den erforderlichen Wassergehalt zu geben, die „relargage". Zur Erzeu gung der Marmorirung (in der von Schwefeleisen blaugrau gefärbten Seife) wird zum Schluss etwas Eisenvitriol zugesetzt. Ausbeute 150 Proc. vom angewandten Oele.

Palmölseife. Palmöl wird in der Regel nicht allein für sich, sondern zusammen mit anderen Rohstoffen, z. B. mit Talg, verseift. Der Vorgang gleicht dem bei der Talgseife, lässt sich nur leichter (z. Th. sogar mit Alkalicarbonat) vollziehen, da das Palmfett freie Fettsäure enthält. Dasselbe muss, falls man nicht gelbe Seife erzeugen will, vor dem Processe gebleicht werden (s. in Kap. Fette und Oele).

Cocosölseife. Man stellt in der Regel keine reine Cocosseife dar, sondern verarbeitet das Cocosöl zusammen mit anderen Fettarten, deren Verseifung dadurch gewissermassen erleichtert wird

und die dadurch zugleich die Eigenschaft der Cocosseife empfangen, die Einverleibung einer grossen Menge Wasser (bis zu 75 Proc.) zu gestatten. — Beim Vermischen des Oels (richtiger Fettes) mit Lauge bildet sich keine Emulsion, das Oel schwimmt auf der Lauge, aber bei hinreichender Concentration der ersteren (20° B. und höher) findet schon unter der Siedetemperatur plötzlich die Verseifung statt. Daher lässt sich dieselbe auf sogen. *kaltem Wege* (durch blosse Digestion) vornehmen. 100 Th. Cocosfett binden dabei 13,4 – 14,8 Th. wasserfreies Natron. Ein Aussalzen ist wegen der Löslichkeit dieser Seife in Kochsalzlösung (auch in Laugen) unmöglich.

Eschweger Seife wird aus Cocosfett einerseits und Palmöl oder Talg (2 Th. von diesen auf 1 Th. von jenem), andererseits unter theilweiser Verwendung von Natriumkarbonat oder von Potaschenlauge dargestellt. Man nimmt $^2/_3$ Natronlauge (20° B.) und $^1/_3$ Potaschen- oder Sodalauge (20° B.) und bereitet entweder jede dieser beiden Seifen zunächst für sich und vermischt sie dann, oder stellt sie gleichzeitig dar.

Harzseife. Fichtenharz und Colophonium verbinden sich im flüssigen Zustande (bei Siedetemperatur des Wassers) ebenso leicht mit Alkali (15,8 Proc.) wie die freien Fettsäuren und sind wie diese im Stande, Alkalikarbonat zu zerlegen. Harzseife bindet 27 – 30 Proc. Wasser. Reine Harzseife ist ihrer Zerfliesslichkeit und sonstiger Eigenschaften wegen für sich allein nie, aber mit $^2/_3$ ihres Gewichtes Talg- oder Palmölseife vermischt, früher vielfach dargestellt. Man verseifte jeden der beiden Rohstoffe für sich.

Elainseife (Savon de l'Étoile) wird gleichfalls meist nicht für sich, sondern gemischt mit anderen z. B. mit Palmölseife (wodurch zugleich ihr unangenehmer Geruch beseitigt wird) dargestellt. Auch die Oelsäure verbindet sich leicht und rasch mit Alkali und zersetzt selbst kohlensaures. Man siedet mit starken (25° B.) Laugen an, es entsteht keine Emulsion sondern sofort eine bröckliche, mörtelartige Masse, die jedoch in dem Maasse, als sie sich mit Alkali mehr und mehr sättigt und die Laugen demgemäss immer dünner werden, wieder zu Leim zergeht. Man scheidet die Seife mehr durch starke Laugen (Concentration) als durch Kochsalz aus.

Der Verseifung der Oelsäure gleich ist die, namentlich früher vielfach ausgeführte Verarbeitung der *aus Seifenwasserfett abgeschiedenen Fettsäuren.* Dieselben werden durch Zersetzung jener Wasser (aus Walkereien, Tuchfabriken u. dgl.) entweder mit Schwefelsäure, oder mit Chlorcalcium gewonnen. Der letztere Weg ist der unbequemere, insofern man dabei zunächst erst eine Calciumseife gewinnt, die darauf wieder mit Salzsäure zerlegt werden muss, und weil sich die Chlorcalciumlösung nicht vollständig entfernen lässt (vgl. Bd. I, 114).

Schmierseife. Zur Darstellung derselben verwendet man sogen. trocknende Oele (Hanf-, Lein-, Leindotter-, Mohnöl u. s. w.), auch Rapsöl und Thran und möglichst reine Kalilauge. Hanföl ertheilt der Seife eine angenehm grüne Farbe. [Dieselbe lässt sich auch künstlich durch Indigo erzeugen.] Durch Zusatz von etwas

welche darauf mit stärkerer „Sprenglauge“ klar
Einen Ueberschuss von Alkali kann man durch
saure beseitigen. Der Verlauf wird durch Proben,
Spiegelglasplatten nimmt, uberwacht Sobald die
wird sie durch Concentration (Aussalzen ist hier ja
die erforderliche Konsistenz gebracht, dabei nimm
hochsteigende Schaum immer mehr ab, die Blasen we
tern“, welche sich unter eigenthümlichem Geräus
spricht) an der Oberflache über- und untereinander

Wasserglasseife (d. h. Seife mit einem Zus
glas). Wahrend eine verdünnte Wasserglaslosung
ahnlich (aussalzend) wirkt, mischt sich eine concen
gut mit der Masse und erhöht sogar die Harte d
angewandte Wasserglas (25 — 60 Proc.) muss kiesel
sonst tritt eine theilweise Zersetzung ein. Es wird
Seife eingeruhrt. — *Wasserglaskomposition* ist
vereinigten Wasserglasfabriken in Ludwigshafen in d
brachte weiche, weisse Masse mit 12 Proc. Fettsaure,
selsaure, 7,12 Natron, 2,84 Glycerin, 59,95 Wasser.
vortrefflich zum Waschen von Wolle, Seide, gefarbten
wäsche, selbst von Putzlappen, nicht aber für Toilette
die Haut zu rauh) eignen. Sie wird durch Zusatz vo
cerin und 12 Proc Fettsäure zu concentrirter Wa
(Meidinger) bereitet und besitzt keinenfalls die dem
Reinigungsmittel etwa vorgeworfenen Nachtheile.

Durch Zusatz von Starkemehl (6 — 25 Proc.)
Stärkemehlseife, durch einen solchen von mit
aufgeweichten Knochen *Knochenseife*, durch eine
Thonerde (aus Kryolith) *Thonerdeseife* u. s. w. dar

Toilettenseifen, d. h. Seifen der verschiedenste
besten Art (meist harte Seifen), welche angenehmen
fallige Farbe und Form besitzen und leicht und sta

aus Cocosöl (in Deutschland), selten aus Schweineschmalz, häufig mit Zusatz von Hammel-, Nieren-, Rindstalg, Cocosöl, Palmöl und zwar entweder durch „Sieden", meist durch „Rühren" (auf kaltem Wege, d. h. bei 60—70° C.) dar; im letzteren Falle gelingt es selten, die Seife ganz neutral zu bekommen. Ein Zusatz von etwas Stärkemehl erleichtert das Formen. Transparenz wird durch Auflösen der Seife in Alkohol und Eintrocknen der Lösung in den Formen (beansprucht mehrere Wochen) erzielt. — Glycerinseife stellt man durch Auflösen der Seife in Glycerin (in der Wärme) dar. Das Glycerin bewirkt eine grosse Beständigkeit des Schaumes. [Eine Mischung von 3 Vol. Seifenlösung (in 40 Th. Wasser) mit 2 Vol. Glycerin giebt Seifenblasen, welche sich 18 Stunden erhalten lassen.] Durch Waschen mit Weingeist oder anderen Flüssigkeiten, durch Berührung mit Wasserdampf erhalten die gepressten Toiletteseifenstücke Glanz, „Spiegel" (Lüstriren). Auch flüssige Glycerinseife (aus Olein und Kalilauge) wird dargestellt.

Aufsicht. **Rohstoff** s. S. 159. **Erzeugniss.** Bei der Werthbestimmung einer Seife handelt es sich um 1) den Wassergehalt, 2) das Verhältniss von Fettsäure zum Alkali, 3) die Natur des Alkali und die der Fettsäure, oder der das Fett vertretenden Substanz, 4) die Beimengung fremder unorganischer oder organischer Stoffe.

Meist ermittelt man nur (1) den Wassergehalt. Dies geschieht am zweckmässigsten (O. Meister) so, dass man, um eine gehörige Durchschnittsprobe (deren Entnahme auf andere Weise schwierig) zu gewinnen, zunächst eine Lösung von etwa 100 g Seife in 1 l herstellt und nun 50 cc davon anfangs im Wasserbade, dann im Luftbade (bei 130—140°) unter Ueberleiten eines Stromes vorher erwärmter Luft eintrocknet und darauf wägt. — Die Bestimmung der Fettsäuremenge geschieht durch Zersetzung der Seife (6—12 g) mittelst des 20—30fachen Gew. zwölffach verdünnter Schwefelsäure. Man ermittelt die abgeschiedene Menge Fettsäure entweder (in rascherer, aber weniger genauer Weise) dem Volum nach, oder (genauer aber weniger bequem) durch Wägen. Im ersteren Falle wird die abgeschiedene Menge Fettsäure entweder direckt (Buchner) gemessen oder indirekt aus der Volumvermehrung von zugesetztem Terpentinöl (Cailletet) ermittelt [dabei ist zugleich die etwaige Anwesenheit von Harz (s. w. u.), welches sich nur wenig in Terpentinöl löst, zu erkennen.] Durch Multiplikation der gefundenen Kubikcentimeter mit dem spec. Gew. der Fettsäure ist annähernd auch das Gewicht gegeben. Soll das Gewicht der durch die Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuremenge bestimmt werden, so setzt man bei nicht, oder schlecht erstarrenden Fettsäuren Wachs oder Stearinsäure (8—10 g) gut getrocknet und genau gewogen hinzu. Die hierbei erhaltene harte Scheibe wird behufs sorgfältiger Reinigung mit destillirtem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Von dem gefundenen Gewichte wird zunächst das der zugesetzten Wachs- oder Stearinmenge, darauf noch 3,25 Proc. (annähernder Betrag der in s. g. Hydratform von den verschiedenen Fettsäuren gebundenen Wassermenge) abgezogen. — Soll der Schmelzpunkt der

betreffenden Fettsäure ermittelt werden, so darf natürlich kein Wachszusatz bei der Zerlegung erfolgen. Auch durch Ausschütteln der durch Säure aus der Seife abgeschiedenen Fettsäure mit Schwefelkohlenstoff und darauf folgendes Verjagen des letzteren (Meister), ferner durch Umkehrung der Clark'schen Härtebestimmung, nämlich durch Ermittlung des „Enthartungsvermögens“ gelangt man zum Ziele. [Alle titriranalytischen Verfahren setzen voraus, dass kein freies Alkali in der Seife vorhanden sei.] — Die *Gegenwart von unverseiftem Fett* in der Seife ist nicht leicht zu erkennen, sie lässt sich unter bestimmten Verhältnissen durch Behandlung der Seife mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, welche wenigstens Natriumseife nur in sehr geringer Menge lösen (Bolley), ermitteln. Eine, unverseiftes Fett enthaltende Seife fühlt sich ausserdem fettig an und liefert keine klaren Lösungen. — Die *Menge des vorhandenen Alkali* wird alkalimetrisch bestimmt, man darf aber nicht direkt mit Normalsäure titriren, sondern muss zunächst einen Ueberschuss von letzterer anwenden, weil schon vor der vollständigen Zersetzung der Seife eine schwachsaure Reaktion und zwar dadurch erzeugt wird, dass sich anfangs s. g. doppeltfettsaures Alkali bildet. Als Indicator besitzt Eosin vor Lacmus den Vorzug (Meister). Man kann die Seife auch erst veraschen und dann alkalimetrisch verfahren. Dabei ist die oft beobachtete Gegenwart von Alkalisulfat (aus der Lauge beim Sieden stammend) in Rechnung zu ziehen. — Das Vorhandensein von *freiem Alkali* (wichtig z. B. in der Seidenfärberei, da die Festigkeit des Seidenfadens durch Alkali beeinträchtigt wird) erkennt man am besten mit Merkuronitrat. (In der Kälte Ausscheidung von Quecksilberoxydul.) Die *Menge* des freien Alkali ergibt sich aus der Bestimmung des Gesammtalkali- und des Fettsäuregehaltes. — Das *Glycerin* wird derart (Tissandier) bestimmt, dass man die Seife mit Schwefelsäure zersetzt, die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Fettsäure trennt, mit Natriumcarbonat genau neutralisirt, zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht. Dampft man von neuem ein und zieht wiederum mit Alkohol aus, so bleibt alles Natriumsulfat zurück, nur das Glycerin befindet sich in Lösung und kann durch Wiedereintrocknen und Wägen bestimmt werden. — Den *Kieselsäuregehalt* in *Wasserglasseifen* ermittelt man durch Zersetzung der Seife mit Säure; dabei scheiden sich die Fettsäuren an der Oberfläche, der grösste Theil der Kieselsäure am Boden aus. Er kann in bekannter Weise bestimmt werden. Man hat zu der gefundenen Menge dann noch die von der Flüssigkeit gelöste und beim Eintrocknen und Erhitzen (auf 110°) unlöslich und so leicht bestimmbar gemachte hinzuzuzählen. — In *Harzseifen* wird die Menge *Harz* entweder (Gottlieb) durch Versetzen der Seifenlösung mit einer solchen von Bittersalz ermittelt. Der Umstand, dass die Verbindung der Magnesia mit der Fettsäure in der Hitze unlöslich, die mit Harzsäure löslich ist, gestattet eine bequeme Trennung und Bestimmung. Nach Barfoed löst man die Seife in schwacher Natronlauge auf und setzt nachher so lange stärkere hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Dadurch scheidet sich alle Fettseife und ein Theil der Harzseife aus, ein grösserer Theil der letzteren bleibt aber gelöst. Filtrirt man und sauert das

Filtrat mit Salzsaure an, so bekommt man das Harz als einen lockeren Niederschlag, der sich durch Schutteln und Erwarmen zu einer in der Warme halbflussigen, nach dem Erkalten harten und spröden Masse ausscheidet. — Der Seife zur Verfalschung zugesetzter Stoffe wie Kieselsaure, Kreide, Thon, Stärkemehl u. s. w. bleiben bei der Behandlung mit heissem Alkohol zuruck und sind durch die bekannten Reaktionen, namentlich auch mit Hulfe des Mikroskopes zu erkennen.

Anhang. Schmiermittel.*)

Allgemeines. Die Schmiermittel haben den Zweck, die durch Bewegung entstehende Reibung der Oberflächen zweier Körper zu vermindern.

Wesen der Reibung. Zwei auf einander gepresste Körper erzeugen bei der gleitenden, drehenden oder wälzenden Bewegung des einen über den anderen Reibung, da ihre Oberflächen selbst im bestpolirten Zustande niemals vollkommen glatt sind. Die Oberflächen besitzen Erhöhungen und Vertiefungen, die, sobald die Körper sich berühren, ineinander greifen und einen Druck aufeinander ausüben. Wird nun ein Körper auf einen anderen hinbewegt, so müssen die in die Vertiefungen eingreifenden Erhöhungen der Berührungsflächen abgebrochen, umgebogen oder über einander weggehoben werden. Hierdurch wird natürlich in der Richtung der Berührungsfläche ein Widerstand erzeugt, der einmal mechanische Verletzungen und Zerstörungen der sich reibenden Körper (Abnutzung) herbeiführt, dessen Ueberwindung ausserdem eine entsprechende mechanische Kraft, welche daher für die nützliche Arbeit verloren geht, erfordert und der endlich dadurch noch weitere Unzuträglichkeiten des Betriebs herbeiführt, dass jener Theil der Kraft in Wärme verwandelt wird (Feuergefährlichkeit u. s. w.) — Diesen Uebelständen kann man durch die sogenannten Schmiermittel theilweise vorbeugen.

Wirkung der Schmiermittel. Werden die Berührungsflächen zweier sich aneinander reibender Körper mit schlüpfrigen Stoffen versehen, so füllen sich jene Uneben-

*) Verf. verdankt die bezüglichen Mittheilungen über diese wichtige, bisher aber zu wenig beachtete Industrie Herrn Dr. Deite (Berlin).

IX. Stärke, Stärkezucker u. s. w.*)

Allgemeines.

Wirthschaftliches. Rohstoff. Wiewohl die Kartoffel der für die Stärkefabriktion technisch angezeigteste Rohstoff ist — man gewinnt von ihr und durch sie (mit Berücksichtigung der Bodenkraft) die verhältnissmässig grösste Menge Stärkemehl und das Verfahren ist am einfachsten — so gebietet doch der Umstand, dass Kartoffelstärke nicht überall zu verwenden ist, die Heranziehung von namentlich Weizen, Reis und Mais. — **Fabrikation.** Die Weizenstärkefabrikation, in Deutschland ursprünglich neben der von Kartoffelstärke ausschliesslich betrieben, hat aus wirthschaftlichen Gründen seit Beginn des laufenden Jahrzehents vielfach der Verarbeitung von Reis, welche seit lange schon in England, Belgien und Italien ausgeführt wird, weichen müssen. Bedeutende Reisstärkefabriken bestehen in Salzuffeln bei Herfort, in Bremen, Berlin, Nienburg a/S. u. s. w. — In neuester Zeit scheint aber auch die Maisstärkefabrikation, welche namentlich in Ungarn, den vereinigten Staaten von Nordamerika und seit kurzem auch in England und Belgien schwunghaft betrieben wird, bedingt durch den verhältnissmässig niedrigen Preis des Mais, in Deutschland Boden gewinnen zu wollen; die jüngsten Nachrichten aus Oestreich lauten aber (bezgl. der Ausbeute) so ungünstig, dass sich bislang noch keine Fabrik in Deutschland zur Verarbeitung von Mais entschlossen hat.

Die Stärkefabrikation ist lange Zeit ein landwirthschaftliches

*) Ausführlich in Stohmann's Stärkefabrikation, Berlin 1878 und Ladislaus v. Wagner's Lehrbuch der Stärkefabrikation. Braunschweig 1877. Verfasser ist Hrn. Prof. Ladislaus v. Wagner für dessen gütige Gewähr von Auskunft ausserdem verpflichtet.

Gewerbe gewesen, sie eignet sich dazu besonders, weil bei ihr der wirthschaftliche Kreislauf der Stoffe in ganz besonders intensiver Weise zum Ausdruck kommt. Die bei der Fabrikation, sowohl aus Kartoffeln, als auch aus Weizen, Reis oder Mais gewonnenen Futterrückstände ermoglichen es, dem Boden an Dungstoffen zum grossen Theile das zu ersetzen, was ihm die Produktion des Rohstoffes entzogen hatte. Mit der Befreiung der Stärkefabrikation aus dem landwirthschaftlichen Zusammenhange, welche in neuerer Zeit eingetreten, geht glücklicherweise ein tieferes und richtigeres Verständniss für die den verschiedenen Bodenarten nothwendigen Düngmittel und in Folge davon die Verwendung künstlicher Dünger Hand in Hand, so dass die Befürchtung einer Verarmung des Bodens wenigstens theilweise gehoben ist. Die Steuergesetzgebung hat sich aber neuestens dennoch einen gewissen Einfluss in dieser Beziehung gesichert.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Stärkemehl, welches als Weizenstärke, Kartoffelstärke, Reisstärke, Maisstärke (Maizena), Pfeilwurzelstärke (Arrow-root) u. s. w. in Gestalt weisser Bröckchen oder eines weissen Pulvers in den Handel kommt (s. d. nähere in den folgenden Kapiteln).

Zusammensetzung und Eigenschaften des Stärkemehls. Dasselbe besteht aus einem Haufwerke mikroskopisch kleiner, der Abstammung nach verschieden grosser und verschieden geformter Körnchen, die aus concentrischen bzgw. excentrischen Schichten gebildet werden. Jedes Körnchen besteht aus Stärkehüllen, Stärkecellulose und Stärkegranulose. Die Stärkehüllen haben die Zusammensetzung der Cellulose. Stärkecellulose ist unlöslich in Säuren und in Malzextract und wird von Jod erst nach der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure gefärbt. Stärkegranulose wird von Säure und von Malzextract leicht gelöst und von Jod intensiv gefärbt.

Die chemische Zusammensetzung der Stärke entspricht der Formel $(C_6 H_{10} O_5)_n$ [Fittig fasst die Stärke als $(C_6 H_{10} O_5)_3$, und zwar als einen neunsäurigen Alkohol, gleichzeitig mit Aldehydcharakter auf]. — Spec. Gew. = 1,505 (Payen). Die Stärke ist sehr hygroscophisch, sie zieht bis zu 35,6 Proc. Wasser an und löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol, noch in Aether. (Ueber lösliche Stärke s. Cap. „Gährungsgewerbe. Allgemeines"). Durch Erwärmen der Stärke für sich (auf 160°) durch Behandlung mit verdünnter Säure geht sie zunächst in lösliche Stärke, dann in Dextrin, dann in Dextrose über. Bei der Einwirkung von Diastase (s. d.) entsteht ein Gemenge von Dextrin und Maltose (s. d.).

Nach Nageli besteht das **Starkemehl***) aus **einer Reihe von isomeren Korpern**, welche durch Jod blau, violett, roth, rothgelb bis gelb gefarbt werden. [Die Jodfarbung beruht auf blosser Absorption des Jods durch die Starke, da Jodstarke niemals eine Farbe zeigt, welche das Jod als solches nicht auch besässe (Nageli jun.)] Die durch Jod gelb gefarbte Modifikation ist die gegen Zersetzung widerstandsfahigste, sie ist in Wasser unlöslich. Von diesem aussersten Gliede nach dem sich mit Jod blaufärbenden (der s. g. „blauen" Modifikation) hin, werden die Starkearten immer leichter löslich und zersetzbar. Ein Gemenge der verschiedenen Starkearten, z. B. die Kartoffelstarke farbt sich zuerst mit Jod blau, bei langsamer Veränderung wird dieser „blaue", zersetzlichste Theil zersetzt, in Folge dessen werden nach einander die andern Farben sichtbar. Beim Kochen der Starke mit Wasser quellen die Körner zunachst auf, dann geht etwas Starkemehl in Lösung und zwar betrifft dies hauptsachlich die weichen Schichten des Kornes. Da diese sowohl „blaue" als „gelbe" Starke enthalten, so geht von beiden in Losung und zwar wird die gelbe durch die blaue in Losung gehalten. Zersetzt sich in dieser Lösung die blaue Stärke durch Faulniss oder dergl., so fallt die gelbe heraus. Durch erneutes Kochen bildet sich aus der gelben wieder eine gewisse Menge der blauen, in Folge dessen abermals ein Theil der gelben wieder in Lösung geht. **Kartoffelstarke** enthält viel von der blauen noch mehr von der gelben Stärke, nur wenig von den Uebergangsstufen. **Weizenstärke** enthalt weniger gelbe und keine oder fast keine blaue, dagegen sehr viel violette oder rothviolette; durch Kochen mit Wasser entsteht jedoch auch hier blaue. Weizenstarkekleister, welcher längere Zeit gekocht ist, farbt sich mit Jod rein blau und nicht wie das ursprüngliche Starkemehl violett. Bei der Behandlung des Starkemehls mit Sauren in der Kälte bleibt der gelbe Theil ungelost zurück und wird fruhzeitig verandert. Beim Kochen mit Wasser lost sich der grösste Theil davon auf. Diese Losung farbt sich mit Jod aber nicht blau, sondern violett. Während Stärkelosung durch Abdampfen oder Gefrieren Ausscheidungen giebt, welche durch Jod blau gefarbt werden, giebt diese neue Lösung krystallinische Ausscheidungen, welche sich mit Jod nicht oder sehr schwach gelb farben. Die krystallisirbare Substanz ist **Amylodextrin**; sie zeigte nach Abzug der Asche (0,1 Proc.) die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$. Die Losung farbt sich mit Jod violett, nachher roth, während die Substanz selbst durch Jod nur schwach gelblich gefärbt wird, woraus ersichtlich, dass man es hier mit 2 Modifikationen zu thun hat. Durch partielles Fällen der mit Jod gefärbten Lösung mittelst Natriumacetat lassen sich zwei Modifikationen trennen. Das Amylodextrin kann in Dextrin übergehen. Von diesem letzteren giebt es wahrscheinlich 2 Modifikationen eine rothe und eine gelbe oder braune. Das Dextrin unterscheidet sich vom Amylodextrin dadurch, dass es schon in kaltem Wasser leicht löslich ist. — Die ganze Starkegruppe stellt demnach eine allmahliche Uebergangsreihe dar von der sich gelbfärbenden Modifikation der Starke durch die rothe

*) Theilweise nach Scheibler's Aufsatz in Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie u. s. w.

und „violette" zur „blauen", welche die Mitte der ganzen Reihe, zugleich mit der grössten Verwandtschaft zu Jod bildet, dann durch das „violette" und „rothe" Amylodextrin und durch das „rothe" Dextrin endlich zum „gelben". Diese Unterschiede können in einer Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung bestehen oder auch nur auf wechselnden physikalischen Verhältnissen beruhen. Denn die Eigenschaften dieser Stoffe sind eigentlich nicht streng geschieden, sie zeigen mehr nur gradweise Abstufungen.

Verwendung. Die staubförmige Beschaffenheit des gepulverten Stärkemehls bedingt seine Verwendung als Puder sowohl in der Toilette als zum Einpudern von Metallformen. — Das mit wenig Wasser (12—15 Th.) auf 60—80° erhitzte Stärkemehl quillt auf (Beginn bei 57°) und bildet in dieser Gestalt (Kleister) ein ausgezeichnetes Klebemittel für Tapezierer und Buchbinder. Weizenkleister klebt besser und verdirbt nicht so leicht wie Kartoffelkleister. — Die Stärke giebt den Flüssigkeiten, in denen man sie kocht, beim Erkalten eine gallertartige Beschaffenheit und wird dieser Eigenschaft wegen häufig auch in der Küche gebraucht. [Der Kartoffelstärke haftet ein unangenehmer Geruch an.] Dieselben Eigenschaften liegen ihrer Verwendung zum Verdicken der Beizen und Farbstoffe im Zeugdruck zu Grunde. — Beim Eintrocknen des Kleisters auf Pflanzenfaserstoffen bleibt derselbe als ein glänzender, das Gewebe steifmachender Ueberzug zurück. Dadurch ist die Benutzung zum Appretiren und Steifmachen von Zeug (Baumwolle, Leinen, Wäsche), als Schlichte in der Baumwollenweberei, beim Leimen von Papier u. s. w. bedingt. [Die verkleisterte Stärke giebt in Berührung mit porösen Stoffen nur das Wasser an diese ab und bleibt auf der Oberfläche derselben in Gestalt einer Haut zurück, welche durch das heisse Bügeleisen unter Dextrinbildung eine glänzende Oberfläche erhält.] Zur Beurtheilung des relativen Werthes der Kartoffel-, Weizen- und Maisstärke für das Steifen der Wäsche, das Appretiren von Geweben, das Leimen des Papiers u. s. w. hat J. Wiesner Versuche angestellt, aus denen hervorgeht: 1) dass unter sonst gleichen Umständen sich am leichtesten die Kartoffelstärke, dann die Maisstärke und zuletzt die Weizenstärke in Kleister verwandeln lässt; 2) dass das Steifungsvermögen der Maisstärke bei gleicher Bereitung und gleicher Menge des zum Steifen verwendeten Kleisters grösser als das der Weizenstärke und dieses grösser als jenes der Kartoffelstärke ist; 3) dass Kartoffel- und Maisstärke viel gleichmässiger als Weizenstärke steifen. Wiesner erklärt diese Thatsache dadurch, dass die grossen und kleinen Körner der Weizenstärke sich wahrscheinlich im Kleister ungleich vertheilen, was bei Mais- und Kartoffelstärke nicht vorkommen kann, da diese beiden Stärkearten aus mehr gleich grossen Körnern bestehen.

Nebenerzeugniss. Abfälle verschiedenster Art, je nach der Natur des Rohstoffs (s. die folgenden Kapitel).

Rohstoff. Stärkemehlreiche Pflanzen.

Die auf Stärke verarbeiteten Pflanzen sind in Europa namentlich Weizen, Triticum vulgare L. (enthält ungefähr 60 Proc.

Stärkemehl); Kartoffel, Solanum tuberosum L. (9—28 Proc. Stärkemehl); Reis, Oryza sativa (75—80 Proc. Stärkemehl). [Ein Hektar mit Kartoffeln bestellt, liefert dreimal mehr Stärkemehl als ein Hektar mit Weizen bestellt. Näheres siehe in den folgenden Kapiteln]. In Westindien wird die Pfeilwurzel, Maranta arundinacea L., deren Wurzelstöcke 7—20 Proc. Stärkemehl enthält, verarbeitet, man erntet 300—450 kg Stärke („Arrowroot") vom Acre, ferner liefern Canna-Arten das unter dem Namen „Tous le mois" nach England eingeführte Stärkemehl (jährlich 600 000—1 100 000 kg). In Nordamerika wird vorherrschend Mais, Zea Mays L. (55—66 Proc. Stärkemehl, enthält weniger Kleber als Weizen), in Südamerika werden Wurzelknollen der Alstroemeria edulis Tussac und der Maranta arundinacea L., in Brasilien die Wurzeln der Jatropha Manihot L. verarbeitet, von deren Stärkemehl (Brasilianisches Arrowroot, Tapiocca oder Cassavastärke) 1871 für 280 000 *M* von dort ausgeführt wurde. In Asien (Ostindien) fabricirt man Stärke aus Maranta arundinacea L., aus Canna-Arten und aus Curcuma-Arten; ferner aus dem Mark der Sagopalmen, Metroxylon Rumphii Mart. und Sagus laevis Jack. [ein Baum liefert bis zu 150 kg Stärke]. 1870 wurde für 5 670 820 *M* Stärke nach England eingeführt. In Australien dienen Canna-Arten, auf den Südseeinseln Wurzelstöcke von Arum esculentum, als Rohstoff (Ausbeute 33 Proc.), ferner Tacca-Arten (30,5 Proc. Stärke), die Früchte des Brodfruchtbaumes, Artocarpus incisa L. (17 Proc. Stärkemehl). In Afrika (westlicher Theil, Kap Natal) wird Maranta verarbeitet. Es gehen von dort jährlich 150 000—200 000 kg nach England.

Die Entstehung des Stärkemehls geht*) in den grünen Blättern der Pflanze und nur bei Mitwirkung der leuchtenden Strahlen des Sonnenspektrums durch Reduktion des Kohlendioxyds der atmosphärischen Luft unter Zutritt von Wasser unter Sauerstoffausscheidung von statten: $6\,CO_2 + 5\,H_2O = C_6H_{10}O_5 + 12\,O$. — Das in den Chlorophyllkörnern der grünen Organe der Pflanze entstandene Stärkemehl wird unmittelbar nach seiner Entstehung gelöst und dabei wahrscheinlich in eine Zuckerart (oder in mehrere) umgewandelt. Da alle Zuckerarten vermöge der Osmose durch Membranen zu dringen vermögen, so ist das Stärkemehl durch jene Verwandlung in eine wanderungsfähige Substanz übergeführt, welche, von Zelle zu Zelle steigend, der Saftbewegung in der Pflanze folgt und hierdurch an Stellen geschafft wird, wo eine Rückbildung des Zuckers zu Stärkemehl und eine Ablagerung desselben erfolgt. Solche Ablagerungsstätten sind vor Allem: das Eiweiss der Samen, das Mark des Stammes und der Stengel, die Zwiebeln, Knollen, Rhizome und Wurzeln.

*) Nach M. Maercker, Handbuch der Spiritusfabrikation.

Gestalt der Stärkekörner. Die der **Kartoffel** sind eiförmig, im Querschnitt kreisrund und besitzen oft unregelmässige Umrisse. Nur die noch jungen, unentwickelten und noch keinen ausgeprägten Schichtenbau besitzenden Körner sind kugelig. Der Kern ist excentrisch und liegt beinahe immer am schmalen Kornende. Die ebenfalls excentrischen Schichten sind zahlreich und meist deutlich ausgeprägt; einige von ihnen treten stets mit auffälliger Schärfe hervor. — Die *Stärkekörner von Roggen, Weizen und Gerste* zeigen eine sehr grosse Uebereinstimmung untereinander, man findet grosse und kleine Körner. Die grossen Körner sind linsenförmig, die kleinen kugelig, manchmal polyedrisch gestaltet. Sie sind entweder ungeschichtet oder zeigen nur wenige Schichten und lassen selten direkt einen Kern erkennen; häufig aber wird der Ort des Kernes durch einen oder einige wenige schwach erscheinende Risse angedeutet. Die kleinen Körner erscheinen stets ungeschichtet, an Stelle des Kernes befindet sich meist eine lufterfüllte Höhle. — Zur *Unterscheidung der drei Stärkemehlarten* dieser Gruppe führt Wiesner an, dass sich die kleinen Stärkekörner der Gerste beim Liegen im Wasser fast durchweg in einer Molekularbewegung befänden (durch einander wirbelnd), dass dies von denen des Weizens und Roggens hingegen nur einem Theile, nämlich jenem, der dem unteren Grössenwerthe 0,0022 mm nahekommt, gelte. In der Weizen- und Roggenstärke kommen ziemlich gleiche Mengen kleiner Körner auf eine gewisse Menge grösserer, in der Gerstenstärke ist die Menge der kleinen Körner eine relativ grössere. — Die *Stärkekörner der Hülsenfrüchte* (Bohne, Erbse, Linse) sind ellipsoidisch mit centralem Kerne und koncentrischen Schichten. Der Kern stellt sich in der Regel als lange rissige, zumeist lufterfüllte und dann schwarz erscheinende Höhle dar. Jugendliche Körner sind rund. Häufig zeigen sich Unregelmässigkeiten in der Form (besonders buchtige Umrisse). — Die *Haferstärke* besteht zum Theil aus zusammengesetzten Körnern; in der Mehrzahl sind 20—70 Theilkörner (nach Nägeli selbst bis zu 300) zu einem ellipsoiden Haufwerke verbunden. Jedes Theilkorn ist polyedrisch, meist unregelmässig drei- bis sechseckig. Die einfachen Körner unterscheiden sich deutlich von den Theilkörnern, sie haben eine runde oder tonnenförmige, niemals eine polyedrische Gestalt, da sie nie Bruchkörner sind. — Die *Reisstärke* besteht ebenfalls aus zusammengesetzten und einfachen Körnern. Die zusammengesetzten Körner bestehen aus 2—100 Theilkörnern. Jedes Theilkorn ist polygonal begrenzt, meist fünf- oder sechseckig, hin und wieder dreiseitig und führt an Stelle des Kerns eine grosse polygonale, manchmal sternförmige Höhle. Die einfachen Stärkekörner der Reisstärke sind von den Theilkörnern der zusammengesetzten Körner in keinerlei Weise zu unterscheiden. In den Zellen liegen die einfachen Körner dicht gedrängt nebeneinander, den von den zusammengesetzten Stärkekörnern freigelassenen Raum dicht erfüllend, und bilden so unecht zusammengesetzte Körnergruppen, die beim Zerfallen Bruchkörner geben. — Die Körner des *Mais* sind einfache, zusammengesetzte oder Bruchkörner. Im äussern hornigen Theile des Maiskornes liegen die Körner dicht gedrängt nebeneinander, zu unechten Körnern verbunden. Im inneren, mehlichen

Theile ist die Mehrzahl der Körner einfach, einige wenige sind zusammengesetzt und bestehen dann aus 2—7 Theilkörnern. Die einfachen Körner sind rund und zwar kugelig oder ellipsoidisch, die Bruch- und zusammengesetzten Körner hingegen gerade oder polyedrisch abgeplattet; sonst stimmen alle Körner im Bau überein. Die meisten Stärkekörner zeigen einen Kern, die trockenen sind von radialen, vom Kern ausgehenden Rissen durchsetzt. Schichten sind im unveränderten Korn nur hin und wieder zu sehen (Nägeli).

Einfluss der Cultur u. s. w. auf den Stärkegehalt. Die verschiedenen Sorten derselben Pflanze haben oft verschiedenen Stärkegehalt; der bei den Kartoffeln schwankt z. B. von 9—28 Proc. Ausserdem hat die Art der Kultur, die Bodenbeschaffenheit, der Düngungszustand und das Klima, bei Kartoffeln auch die Zeitdauer und Art der Aufbewahrung (s. u.) den grössten Einfluss auf die Menge des Stärkemehls.

Fabrikation. Durch Zerreiben, Zerquetschen der stärkemehlreichen Pflanzentheile werden die Zellen derselben geöffnet und dadurch die Stärkekörner frei gelegt. Man schlämmt sie heraus. Die Art ihrer Abscheidung von den gleichzeitig aus den Zellen herausgetretenen (Nichtstärke-) Stoffen ist je nach Beschaffenheit der letzteren verschieden. Sie ist sehr einfach, wenn man nur die Zellflüssigkeit zu beseitigen und mit verhältnissmässig grossen Körnern zu thun hat (Kartoffeln); sie ist umständlich und schwierig, wenn man (wie beim Weizen und Reis) den innig mit den Stärkekörnern verwachsenen Kleber, welcher bei der Berührung mit Wasser (beim Schlämmen) eine klebrige, zähe, die Stärkekörnchen fest umschliessende und daher schlecht zu beseitigende Masse bildet, zu entfernen hat. Man muss in diesem Falle Mittel, welche den Kleber lösen oder zerstören (Alkali, Säuren, Gährung), heranziehen; dadurch ist freilich stets eine Beeinträchtigung der Ausbeute bedingt. — Dem Verfahren der Kartoffelstärkefabrikation ist sehr ähnlich die Verarbeitung von Bohnen und Kastanien, sowie die Gewinnung von Arrowroot. Diese Industrien sind daher im Folgenden nicht weiter beschrieben.

Aufsicht. **Erzeugniss.** Die Prüfung der *Stärke* beschränkt sich meist auf die Bestimmung des Wassergehaltes. Einen Anhalt über die Herkunft der Stärke, sowie namentlich aber auch über Verunreinigungen und Verfälschungen gewährt die mikroskopische Untersuchung, wobei man in denjenigen Fällen, wo es sich um in der Form nahe verwandte Stärkearten handelt, Grössenbestimmungen vorzunehmen hat (entweder mittelst des

Mikrometers, oder, nach Schön, mittelst einer höchst verlässlichen Wägungsmethode).

Scheiblers Verfahren zur Ermittelung des Wassergehaltes gründet sich darauf, dass Stärke, welche mehr als 11,4 Proc. Wasser enthält, dieses „Mehr" leicht an Alkohol von 90° Tralles (0,8339 spec. Gew.) abgiebt, während eine wasserärmere Stärke, selbst aus starkem Weingeist, soviel Wasser aufnimmt, bis sie auf einen Wassergehalt von 11,4 Proc. gekommen ist. Die Vergrösserung oder Verringerung des Wassergehaltes des angewandten Alkohols ist aus der Veränderung seines spec. Gew. zu erkennen. Scheibler bringt 100 cbcm. (83,39 g) Alkohol von dem Vol.-Gewicht 0,8339 bei $12^4/_9{}^0$ R. ($90^0/_0$ Tralles) mit $\frac{83.39}{2} = 41,7$ g des zu untersuchenden Stärkemehls in einer mittelst Stöpsel verschliessbaren Flasche zusammen, schüttelt während $^3/_4$ bis 1 Stunde wiederholt um, filtrirt dann den Alkohol durch ein trocknes Filter ab und ermittelt die Dichte des ersteren. Eine Tabelle lässt den Wassergehalt des Stärkemehls von 0 bis 65 Proc. aus der so gefundenen Alkoholdichte ersehen. — Weniger genau, aber rascher, arbeiten das von Faustner dem Hallymeter (s. Cap. „Gährungsgewerbe, Allgemeines") nachgebildete Instrument und der Feculometer von Bloch (s. Kartoffelstärke). — — Nach Mayet's Methode zur Feststellung der Verfälschungen verschiedener Stärkearten unter sich, sowie mit Mehl, werden 5 Gew.-Th. der zu untersuchenden Stärke mit 5 Gew.-Th. einer 25 Proc. Kaliumhydroxydlösung zusammengebracht, die man vorher mit 60 Gew.-Th. Wasser verdünnt hat. Je nach dem Opalisiren, dem Gelatiniren oder Klarbleiben der Mischung sollen sich die Stärkearten bzgw. Gemische unterscheiden lassen. — Die Nachweisung von mineralischen Stoffen geschieht am einfachsten durch Bestimmung des Aschengehalts, bei einem 1 Proc. übersteigenden Rückstand kann man bereits auf fremde Beimengungen schliessen.

Rohstoff und Betrieb s. in den folgenden Kapiteln.

Kartoffelstärke.

Allgemeines (s. allgem. Th. d. Abschn.) Die Verarbeitung von Kartoffeln wird ausgedehnt betrieben in Deutschland, Oesterreich-Ungarn, Frankreich, Belgien, Holland und in der Schweiz.

Erzeugniss. Hauptorzeugniss: Kartoffelstärke (s. allgem. Th. d. Abschn.) Sie kommt in den Handel: a) im getrockneten, gemahlenen und gesiebten Zustande als Mehl (nicht gleichbedeutend mit Kartoffelmehl), zur Anfertigung von feinem und geringerem Backwerk, Brod u. s. w.; b) als grüne Stärke mit 34 bis 45 Proc. Wasser; c) als Schlamm-, Schmutz-, Schabe- oder Hinterstärke; [diese wird meistens am Schlusse der Campagne gereinigt und auf beste Sorte ver-

arbeitet]. — Die bei der Fabrikation von grüner Stärke ersparten Kosten des Trocknens werden durch die höheren für Fracht (Transport des Wassers) aufgewogen oder gar überschritten. 100 kg ganz trockner, chemisch reiner Stärke entsprechen 122 kg trockner Handelsstärke und 183,32 kg. grüner Stärke.

Die Kartoffelstärke hat vor anderen Stärkearten den grossen Nachtheil, einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch und Geschmack zu besitzen, der durch ein ihr anhaftendes (noch nicht näher untersuchtes) Oel bedingt werden soll. [Nach **Martin** lässt sich dieses Oel dadurch beseitigen, dass man die Stärke zunächst mit ihrem gleichen Gewicht einer Lösung von 2 Theilen Natriumkarbonat in 100 Theilen Wasser übergiesst und dann wieder mit Wasser vollständig auswäscht.]

Nebenerzeugniss, bezw. Abfall: 1) der von der Stärke getrennte Zellstoff, die Pülpe. Dieselbe besteht vorzugsweise aus Cellulose und Stärkemehl neben ganz geringen Mengen von Eiweissstoffen. Sie wird meistens verfüttert bezw. anderen Futtermitteln zugesetzt, da sie in Folge des geringen Gehaltes an Eiweissstoffen an und für sich nur geringen Futterwerth besitzt (s. Fabrikation). Nach Anthon lässt sich die Pülpe an Stelle von Stärke, Kartoffeln oder Getreide in der Fabrikation des Traubenzuckers, des Stärkesyrups und in der Branntweinbrennerei verwenden. — 2) Das beim Reiben der Kartoffeln zum Abspülen verwandte Wasser (Fruchtwasser), welches die grösste Menge der löslichen Bestandtheile der Kartoffel (Eiweiss u. s. w.) enthält und daher in hohem Grade fäulnissfähig ist. Es kann a) verfüttert oder auch b) zum Düngen benutzt werden. — 3) Das zum Auswaschen (Reinigen) der Stärke benutzte Wasser (Waschwasser) enthält gleichfalls Eiweiss und fault daher bald. Man desinficirt es mit magnesiumchloridhaltiger Kalkmilch (Süvern). Hier und da wird das Waschwasser auch wie das Fruchtwasser verwerthet.

Rohstoff. Kartoffeln, die Knollen von Solanum tuberosum L.

Zusammensetzung. Dieselbe ist sehr verschieden, wir geben als Beispiel eine Analyse von Märcker und Schulze: Frisch: Feuchtigkeit 76,69, Stärkemehl 15,40, Mineralstoffe 0,87, davon lösliche 0,84, unlösliche 0,03, stickstoffhaltige Stoffe 1,63, davon lösliche 1,02, unlösliche 0,61, Holzfaser 0,90, Fett 0,05, Zucker 1,22, Pecktinstoffe u. s. w. 0,36, sonstige Verbindungen 2,88. — Trocken: Stärkemehl 66,07, Mineralstoffe 3,71, davon lösliche 3,60, unlösliche 0,11, stickstoffhaltige Stoffe 7,00, davon lösliche 4,4, unlösliche 2,6, Holzfaser 3,87, Fett 0,22, Zucker 5,20, Pecktinstoffe u. s. w. 1,60, sonstige Verbindungen 12,33.

Einfluss von Cultur, Art der Aufbewahrung u. s. w. auf den Stärkemehlgehalt. Der Stärkemehlgehalt schwankt zwischen 9—28 Proc. und zwar nach den verschiedenen Kartoffelarten und den Vegetationsverhaltnissen (Boden, Witterung). Die Kartoffel gedeiht am besten in den Ebenen des mittleren Deutschlands; die mittelgrossen, wohlausgebildeten Kartoffeln sind am stärkemehlreichsten. Der Stärkemehlgehalt ist ferner abhängig von der Länge der Zeit, welche seit der Ernte verflossen ist und von der Methode der Aufbewahrung; beträgt er z. B. unmittelbar nach der Ernte 17—18 Proc., so enthalten die Kartoffeln im April nur noch etwa 13 Proc. Auch Keimen und Gefrieren der Kartoffeln während der Aufbewahrung beeinträchtigt die Güte und Menge des Stärkemehls erheblich. Durch das Erfrieren der Kartoffeln soll die Ausbeute auf den vierten Theil der gewöhnlichen herabgedrückt werden. Nach Payen ist dieser Verlust geringer; er schreibt denselben mechanischen Wirkungen des Frostes zu, welcher die Cellulose derart verändern soll, dass sie beim Zerreiben der Kartoffel nicht mehr den nöthigen Widerstand leistet und so die Stärke zum grossen Theil, vom Zellgewebe eingeschlossen, im Siebrückstande (Pülpe) zurückbleibt. Nach Märcker entsteht durch das Erfrieren ein diastatischer Körper, welcher bei längerer Berührung mit dem Stärkemehl, namentlich aber beim Erwärmen dieses letztere in Zucker überführt. Trocken- wie Nassfäule drückt den Stärkemehlgehalt nicht erheblich herab, letztere mehr als erstere.

Die Aufbewahrung der Kartoffeln muss daher in trockenen, womöglich auch kühlen Räumen geschehen. Fast immer benutzt man zu diesem Zwecke Gruben von 1,5 bis 2 m Tiefe und Breite und von verschiedener Lange (Mieten). Man füllt diese mit Kartoffeln und schichtet dann darauf noch einen prismaformigen Haufen von 1,5 zu 1,5 m. Um die Temperatur zu regeln und das Entweichen der sich bildenden Gase zu erleichtern, wird je eine Faschine eingesetzt. Die gefüllten Gruben bezw. Haufen bedeckt man mit Stroh und darauf 30 bis 35 cm hoch mit Erde. — Noch zweckmassiger sind die standigen Mieten oder Silos, mit gemauerter Sohle, gemauerten Wanden und Strohüberdachung. Um die Faulniss in den Mieten fern zu halten ist eine Temperatur von 6° C. die beste (Kiepert). — Werden die Kartoffeln auf frostfreien Böden aufgeschichtet, was auch mancherorts geschieht, so keimen sie zwar leicht und welken etwas, treiben aber keine langen Keime, so dass ihr Starkegehalt nur unbedeutend vermindert wird. Vor dem Gebrauche werden solche Kartoffeln durch frisches Wasser wieder aufgefrischt.

Fabrikation. Uebersicht. Die Gewinnung der Stärke besteht in der Trennung der Stärkekörner von den sie einschliessenden Zellen und dem sie begleitenden Vegetationswasser. Die Kartoffeln werden zu diesem Zweck entweder I. (fast allgemein) nur mechanisch bearbeitet (ältere Methode) oder II. (selten) nach einem Verfahren von Völker vorerst chemisch „aufgeschlossen" und dann noch mechanisch bearbeitet. Obgleich man nach dem letzteren Verfahren eine grössere Ausbeute an Stärke erzielt, findet es doch nur selten Anwendung. Man verarbeitet danach vielfach kranke und gefaulte Kartoffeln und die Pülpe von der älteren Methode.

I. *Aeltere Methode.* Die Kartoffeln werden 1) gewaschen und von Steinen befreit, 2) zum Oeffnen der Zellen und zum Freilegen der Stärkekörnchen zerrieben; aus dem so erhaltenen Brei wird 3) die Stärke herausgeschlämmt oder herausgewaschen, darauf 4) durch Absitzenlassen aus der Flüssigkeit abgeschieden (Rohstärke und Schabestärke), 5) von Verunreinigungen (Erdtheilen, Cellulose, Harz, Fett, Eiweiss u. s. w.) durch Waschen mit Wasser (bezw. Centrifugiren und Sieben) befreit und wiederum absitzen gelassen. [Dabei gelingt es aber nur, die mechanischen Beimengungen und die in Wasser löslichen zu beseitigen; Harz und Fett bleiben zurück und ertheilen der Stärke die Eigenschaft, nach dem Trocknen eine feste zusammenhängende Masse zu bilden. Mit Alkohol und Aether gewaschene Stärke zerfällt beim Trocknen zu einem feinen Pulver.] Die Stärke wird 6) von dem anhaftenden Wasser (etwa 66 Proc.) getrennt (entwässert) und 7) zur Zerkleinerung gesiebt. — Das Absetzen der Stärke wird durch die Gegenwart des im Fruchtwasser gelösten Eiweisses erschwert. Man coagulirt dieses deshalb beim Absitzenlassen durch Zusatz von Alaun oder durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine, bis nahe zur Verflüssigung gehende Quellung von Cellulosemassen (Stohmann). Bei Anwendung von Alaun wird die Stärke dann freilich durch das nur schwer zu entfernende Eiweiss verunreinigt, während andererseits bei Benutzung von Schwefelsäure diese sehr hartnäckig von der Stärke zurückgehalten wird. Solche schwefelsäurehaltige Stärke kann nur zur Fabrikation von Stärkezucker, nicht aber zum Appretiren (weil die Appretur brüchig wird), auch nicht in der Papierfabrikation benützt werden. Man verwendet daher nur kleine Mengen von Schwefelsäure. Fesca arbeitet in der Kälte und neutralisirt gleich nach dem Zumischen der Säure mit Ammoniak oder Kalkmilch. — L. v. Wagner vermuthet, die Wirkung der Schwefelsäure bestehe darin, dass der durch das Alter in den Kartoffeln erzeugte schleimige, die Stärke und Faser zu-

sammenhaltende Stoff durch Schwefelsäure zerstört wurde, oder dass die durch Zersetzung der Kartoffeln etwa gebildeten Karbonate durch Schwefelsäure zerlegt und durch Kohlendioxyd-Entwickelung der Faserstoff schwimmend erhalten würde; oder dass der Zellstoff alter Kartoffeln die Eigenschaft besitze, sich unter Einwirkung der Schwefelsäure aufzublähen. — Ausbeute 14—18 Proc. (vom Gewichte der rohen Kartoffel) an weisser, gereinigter Stärke (erstes Produkt) und 2—6 Proc. Stärke von minderer Güte (zweites Produkt). Die letztere gewinnt man zum grossen Theile aus dem Rückstande, der „Pülpe" (s. u.)

II. *Völkers* (auch „*neues*") Verfahren besteht darin, dass man die Kartoffeln 1) in Scheiben schneidet, aus diesen 2) mit kaltem oder besser mit warmem Wasser das Vegetationswasser auslaugt, die Scheiben 3) zu Haufen aufschichtet und in feuchtem Zustande und bei gelinder Wärme einer Art von Selbstgährung (Zerrottung, Verrottungsprocess) überlässt. Die in der Kartoffelsubstanz enthaltenen Eiweissstoffe, der Pflanzenleim, das Gummi u. s. w. werden hierdurch zerstört und in Folge dessen der Zusammenhang des Zellstoffs so gelockert, dass 4) aus der „zerrotteten" Masse die Stärke auf ähnliche Weise wie nach der älteren Methode leicht und vollständig ausgewaschen werden kann.

Die *Verarbeitung der Pülpe auf Stärke* geschieht in der Weise, dass die darin enthaltene Stärke vom Zellstoff gesondert und dann ausgewaschen wird. Man bearbeitet die Pülpe zu diesem Zwecke mit Bürsten oder mit Walzen oder unterwirft sie der Fäulniss (Verrottungsprocess, Völker). Bei der Behandlung der Pülpe mit Bürsten oder Walzen wird der durch Eiweiss, Pflanzenleim, Gummi u. s. w. bedingte Zusammenhang zwischen der Stärke und dem Zellstoff mechanisch zerstört, beim Faulen geschieht dies durch stoffliche Zersetzungen.

Ausführung. I. *Aeltere Methode.*

1) Das *Waschen* der Kartoffeln geschieht wie bei der Fabrikation von Spiritus aus Kartoffeln (s. d.), aber sorgfältiger, da etwa nicht entfernte Steine und zurückgehaltene Erdtheilchen hier grössere Uebelstände herbeiführen würden als dort. Die Waschtrommel älterer Konstruction besteht aus einem um seine Achse drehbaren, etwa 3 m langen und 0,6 bis 1 m im Durchmesser haltenden Hohlcylinder, dessen Mantel durch hölzerne oder eiserne, 1 bis 4 cm breite, in Abständen von 15 mm befestigte Schienen gebildet wird. Die Waschtrommel liegt etwa 1/4 im Wasser und wird durch einen, am einen Ende befindlichen, Trichter gefüllt. Das Austreten der gewaschenen Kartoffeln am entgegengesetzten Ende geschieht selbstthätig in Folge der schwach geneigten Lage der Trommel. — Sind die Kartoffeln auf einem zähen, lehmigen oder thonigen Boden gewachsen, so müssen sie, namentlich wenn sie bei feuchtem Wetter

geerntet wurden, vor dem Waschen eine Zeit lang im Wasser **eingeweicht** werden. — Zur vollständigen Entfernung der Steine dient in älteren Fabriken der Steinfänger oder Steinschläger. Er besteht aus einer halbcylindrischen, geneigt liegenden Rinne, in welcher sich eine mit schraubenförmig gestellten Armen versehene Welle dreht. Die in diesen Apparat gebrachten Kartoffeln werden durch die Arme der Welle wiederholt aneinander gerieben und schliesslich oben (direkt in den Rumpf der Reibe) hinausbefördert, während Sand und Steine an den tiefsten Punkt der Rinne fallen und hier durch ein Mannloch entfernt werden. — Markl's „Epurateur" zum Entfernen der Steine ist darauf gegründet, dass Kartoffeln in einer Kochsalzlösung, vom spec. Gew. 1,3—1,5, schwimmen, während Steine darin untersinken. Der Bottich, welcher zum Waschgefäss dient, ist mit einem Rührwerk versehen, das die Kartoffeln zur Reibe schafft.

Die Waschmaschinen neuerer Konstruction sind meistens mit einem Steinfänger verbunden. In letzteren gelangen die Kartoffeln zunächst. Derselbe besteht aus einer Anzahl von schraubenförmig gestellten Armen, welche an einer Achse befestigt sind und in Folge ihrer Drehung die von Steinen befreiten Kartoffeln in die daneben liegende Waschtrommel drängen. Der Bottich, in welchem dieser Steinfänger arbeitet, hat einen aus Holzlatten gebildeten Zwischenboden, durch den die Steine hindurchfallen. Die Waschtrommel ähnelt der zuerst beschriebenen; ihr dem Steinfänger zugekehrter Theil ist aber ganz offen, während sie an der andern Seite zwei sogen. Auswerfer hat; diese befördern die Kartoffeln zur Reibe. — Noch vollständiger werden die Steine in einem von Siemens konstruirten, dem vorigen ähnlichen Waschapparate entfernt; der Waschbehälter dieses letzteren ist in mehrere Fächer getheilt. Statt des bisher gebräuchlichen Sieb- oder Lattencylinders werden in neuerer Zeit Rührflügel angewandt. Die Einrichtung stellt sich zumeist billiger als andere. — In der sehr verbreiteten Waschmaschine von Metzger & Venuleth werden die Kartoffeln vor dem eigentlichen Waschen trocken abgesiebt. — Eine neue von Fesca eingeführte und vielfach angewandte Waschmaschine besteht aus zwei viereckigen Kästen mit eingelegtem Rostboden und einer Waschtrommel. Die Kartoffeln gelangen zunächst in Kasten I; in diesem liegt eine horizontale Welle, welche in spiraliger Anordnung mit Stäben aus Holz oder Eisen besetzt ist. Die Welle wird durch Maschinenkraft gedreht (20 Umdrehungen in der Minute) und befördert die Kartoffeln aus dem ersten in den Kasten II. Aus diesem werden sie durch eine eben solche Einrichtung in die Waschtrommel, einen geneigten Lattencylinder, der zur Hälfte im Wasser liegt, befördert. Das Wasser strömt in entgegengesetzter Richtung, also den Kartoffeln entgegen.

2) Das *Zerreiben* der Kartoffeln geschieht, wie Bd. I. 5 beschrieben, unter fortwährendem Zufluss von Wasser. An Stelle der ruckweise wirkenden Poussoirs verwendet man vielfach eine gefurchte (kannellirte) Walze (Klusemann), welche die Kartoffeln erfasst und mittelst ihrer Furchen ununterbrochen gegen die sich in entgegengesetzter Richtung drehende Reibtrommel drückt. — Nach einem anderen Verfahren (Julius Robert) erreicht man

diesen stetigen Druck durch Anwendung eines hohen, nach unten sich erweiternden Rumpfes, in welchem die untersten, in die Reibe zunächst gelangenden Kartoffeln von den darüber liegenden einen hinreichend starken Druck (gegen die Reibtrommel) erfahren. Diese Reibe soll ruhig arbeiten und bei gleichem Kraftaufwande mehr als andere leisten. Neuerdings werden (Markl) die Sägeblätter in den Trommeln so befestigt, dass Zahn und Lücke in jeder folgenden Reihe mit einander abwechseln, so dass sich jedem Sägezahn gegenüber, in der vorhergehenden und in der nachfolgenden Reihe, eine Lücke befindet, wodurch die Leistungsfähigkeit der Reiben erheblich erhöht wird.

Abweichend von den beschriebenen Reiben sind die von **Champonnois**, von **Kelbe** und die von **Thieme** verbesserten Kelbe'schen Reiben konstruirt. Diese Apparate bestehen aus hohlen Walzen, an deren Innenfläche die Sägeblätter befestigt sind; hier wird nicht die Trommel bewegt, sondern zwei sich rasch drehende Flügel (innerhalb derselben) schleudern die Kartoffeln gegen die mit Zähnen besetzte innere Wandung der Walze. Die Kartoffeln erfahren also eine ununterbrochene Zerreibung. Der Brei wird durch Wasser, welches unter Druck eintritt, beständig entfernt.

3) Das *Ausschlämmen* oder *Auswaschen* der Stärke aus dem durch die Reibe erzielten Brei und die Trennung derselben vom Zellstoff bezw. von unzerriebenen Kartoffelmassen geschieht meist durch Siebe, durch deren Maschen die höchst feine Stärke als „Milch" hindurchgeht, während die zerrissenen Zellwände (Pülpe) zurückbleiben. Durch Bearbeitung des Breies auf den Sieben mit Bürsten wird der Durchgang der Stärke befördert. — Auch mit Hülfe von Rüttelsieben vollzieht man die Abscheidung der Stärke; dieses Verfahren erfordert aber bei einer (vielfach gebräuchlichen) unzweckmässigen Konstruktion des Rüttelsiebes viel Wasser und die Pülpe hält dann viel Stärke zurück. Der Waschapparat von **Huck** und **Stolz** besteht wesentlich aus drei etwas geneigt liegenden Cylindersieben (mit Drahtnetz von No.*) 25, No. 35 und No. 50), welche der Kartoffelbrei unter gleichzeitigem Zuflusse von Wasser nach einander durchwandert. Die Bürsten, welche ihn dabei bearbeiten, stecken wie ein beweglicher Kern in dem Sieb-Cylinder und drehen sich in diesem in entgegengesetzter Richtung. Nach einem **neueren** Verfahren wird nur die aus dem ersten Cylinder ausfliessende, die grösste Menge Stärke enthaltende Milch zum dritten Cylinder geschafft und dort an Stelle von Wasser benutzt, während man die aus dem zweiten Cylinder abfliessende zum Verdünnen des Breies in der Reibe verwendet. Die den zweiten Cylinder verlassende Pülpe gelangt sofort zwischen zwei sich ungleich rasch drehende Walzen, wodurch die Reste von unzerriebener Kartoffelsubstanz zerkleinert werden, und geht dann in die dritte Siebtrommel. — In **Laine's** kontinuir-

*) Ueber Siebnummerirung s. Bd. 1, 6.

lichem Siebapparate (in Frankreich vielfach im Betrieb)
der Kartoffelbrei auf geneigten, über einander liegenden Sieben
gewaschen; vom untersten Siebe, dem feinsten, gelangt er ve
telst eines Bandes ohne Ende (Vaucanson'sche Kette) auf das da
liegende, und so fort bis zum sechsten, dem grobsten Siebe.
hier wird die fast vollstandig erschopfte Pülpe entfernt. Ma
spült das System beständig von oben mit Wasser, sodass die
erschopfte Pülpe mit reinem Wasser und der von der Reibe k
mende Brei mit einer Stärkemilch behandelt wird, welche s
mit der Starke von fünf Sieben beladen ist. Aus dem unter
Siebe gelangt die Stärke in ein Cylindersieb, welches noch
maschiger ist als jenes; hier bleiben die bis dahin etwa mitge
nen Fasern zurück. — Bei dem Siemens'schen Rüttelsiebe i
sinnreicher Weise der Uebelstand alterer Rüttelsiebe (übergr
Wasserverbrauch) dadurch vermieden, dass eine grosse, schrag
gende Siebflache durch Blechkasten unterbrochen ist, in deren o
sten der (unmittelbar aus der Reibe auf das Sieb fallende)
kurze Zeit zu verweilen und sich abzusetzen gezwungen wird;
in diese Kasten fliesst Wasser und spült die Starke weiter (auf
Siebflache) hinab; durch die Maschen geht nur Starkemilch,
rend der Brei zum nächsten Blechkasten geht, um hier in glei
Weise aufgespült und weiter geschafft zu werden. Mit Hülfe
Kurbel und Stange erhalt das System die rüttelnde Beweg
Statt der sich leicht verbiegenden und abnutzenden Siebe aus Dr
gaze benutzt Fesca neuerdings fein gelochtes Kupferblech. Auf die
bleibt der bei weitem grösste Theil der Fasern und alles Grobe vollst
dig zurück; die so erhaltene Starkemilch lasst er nun noch — ohne w
tere mechanische Bearbeitung durch Bürsten — ein Gazesieb passi

4) Das *Absitzenlassen* der Stärke aus der Stärkemi
geschieht in grossen Bottichen oder gemauerten Cister
(Sedimenteurs) unter Zusatz von Alaun oder Schwefelsä
(siehe oben). In diesen sondert sich die aus den Sieben abfliesse
Starkemilch in Rohstarke und darüber liegende Schlamm- (o
Schabe-) Starke. Diese obere Schicht wird nach dem Ablassen
Wassers abgeschabt.

5) Das *Waschen* der Rohstärke geschieht entwe
a) durch Absitzenlassen, oder b) durch Schlämmen auf d
schiefen Ebene (meist ausgeführt), oder c) durch Centrifugi
(Fesca), oder d) durch Sieben „im Wasser" (Maische). Be
a) Absitzenlassen lasst man der Starke nur eine kurze Z
Ruhe, damit nur Erde und Sand rasch zu Boden fallen und heb
die Starkemilch dann in einen zweiten Waschbottich. Nach 4 —
Stunden hat sich die specifisch schwerere und grösserkornige Starke
unterst abgesondert, wahrend etwa vorhandene Fasern und die kl
neren Starkekorner sich darüber lagern (ebenfalls Schabestärk
Am Schluss der Campagne siebt man die angesammelte Schab
starke noch mehrmals und verarbeitet sie so auf gute weisse Stark
Die von der Schabestarke befreite „gute" Starke wird noch ein- od
zweimal wie vorhin gewaschen, endlich noch einmal wieder in Wa

ser aufgerührt und durch ein feines Sieb in einen Bottich zum Absetzen geleitet. Die Wasch- und Absetz-Gefässe („Laveurs“) werden aus Holz, aus Stein, bezw. Cement, oder aus Metall gefertigt und zum Wiederaufrühren der in ihnen abgelagerten Stärke mit einem verstellbaren Rührwerk versehen. Die metallenen Laveurs haben den Vorzug, dass sie die Anbringung von beliebig vielen Oeffnungen (für jede Höhe) gestatten, sodass das Waschwasser bis fast auf den letzten Tropfen von der Stärke abgelassen werden kann. Hölzerne sowie steinerne Wandungen leiden durch viele Durchbohrungen zu sehr. Aus hölzernen Bottichen und Cisternen wird das Wasser daher am zweckmässigsten abgehebert. Dies geschieht mit Hülfe eines Kautschukhebers (Märkl). — b) Beim Reinigen auf der *schiefen Ebene* lässt man die Stärkemilch drei etagenförmig angelegte Rinnen hinabfliessen. Auf diesen setzt sich zunächst beste, dann weiterhin immer schlechtere Stärke (mit den noch darin vorhandenen Fasern) ab. Die erste Rinne wird jeden Tag, die zweite zweimal, die dritte einmal in der Woche entleert. Die fast erschöpfte Milch fliesst von der dritten Rinne in eine Cisterne, in der sich die bis dahin noch suspendirt erhaltene Stärke absetzt. — c) Beim *Centrifugiren* lagern sich die in der Stärkemilch schwimmenden Stoffe in der Reihenfolge ihres spec. Gewichtes an der (hier mit Zeug auszulegenden) Wandung der Trommel ab; zuerst die grösseren Stärkekörner, dann die kleineren, zuletzt die Fasern, und zwar so, dass die Schicht der letzteren von der weissen Stärkeschicht leicht gesondert werden kann. Nachdem die Trommel zum Stillstehen gebracht ist, lässt man das am Boden zusammenfliessende Wasser ab. Durch weitere Ausbildung dieses Verfahrens werden die Absetzbottiche und schiefen Ebenen vielleicht überflüssig. Die von Fesca konstruirte Centrifuge macht 1000—1200 Umdrehungen in der Minute. — d) Beim *Sieben der Stärke im Wasser* soll (Maishe) eine grössere Ausbeute an reiner Stärke erzielt werden. M. bringt, anstatt das die Stärke enthaltende Wasser auf das Sieb laufen zu lassen, das Sieb mit der zu reinigenden Stärke selbst in das Wasser und ertheilt dabei dem Siebe durch Schwenken und Schütteln des Randes eine geeignete Bewegung. Hierdurch strömt das mit den Stärkekörnchen beladene Wasser nach oben und reisst diese letzteren mit sich fort, während die fremden Substanzen auf dem Siebboden liegen bleiben. Die Stärkemilch wird zum Absitzen in Bottiche geleitet.

Um die *Stängelstärke* darzustellen, wird die gewonnene Rohstärkemasse (die aus der Centrifuge kommende rührt man vorher mit Wasser zu einer zähen Masse an) mit Hülfe eines Trichters, welcher 16 Ausflussöffnungen hat (*Zetteltrichter*), auf Rahmen gegossen. Nachdem die hierdurch entstehenden Stängelchen einigermassen getrocknet sind, überfährt man den Rahmen der Quere nach mit dem Zetteltrichter, alsdann wird die Stärke an der Luft vollständig getrocknet.

6) Das *Entwässern* der [nach 5a), 5b) oder 5d) gewonnenen] meistens 66 Proc. Wasser enthaltenden Stärke ge-

schicht in zwei Abschnitten. Zuerst wird ihr bei **gewöhnlicher Temperatur** der grösste Theil des Wassers entzogen Man kann die Stärke hierdurch bis auf 45 Proc. Wasser entwässern. [Die in der Centrifuge (s. o.) gereinigte Stärke bildet schon eine so dichte Masse, dass ihr auf diesem Wege kein Wasser mehr entzogen werden kann.] Alsdann wird sie durch **künstliche Wärme** vollständig getrocknet. Das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur (erster Abschnitt) erreicht man a) durch Bedecken der schwammigen Masse in den Bottichen mit trockenen Tuchern, b) durch Ausbreiten der Starke auf porösen Steinen, c) durch Pressen [hierbei tritt der Uebelstand auf, dass die Masse im Innern schwammig bleibt, wenn die auszupressende Schicht einigermassen dick ist], d) mit Hülfe einer Luftpumpe [der hierzu dienende Apparat ist dem sogen. Nutschapparate der Zuckerfabriken nachgebildet], e) (meist) durch Centrifugen, deren innere Trommelwand mit dichtem baumwollenen Zeuge bekleidet ist. [Die Starke wird zunachst wieder mit etwas Wasser angerührt und mit diesem Brei die Trommel beschickt. Die aus der Centrifuge kommende Stärke enthalt angeblich 23 Proc. Wasser.] — Für den **zweiten Abschnitt** der Entwasserung wird die Starke in die Trockenstuben gebracht und behufs grundlichen Austrocknens zu einem groben Pulver zerwalzt, denn nur in dieser Form kann der Rest des Wassers theilweise entfernt werden. Mit der so vorbereiteten Starke beschickt man die Trockeneinrichtungen (verschiedener Construktion) In dem von Lacambre und Persac construirten **planmassigen** (systematischen) **Trockenapparat** kommt die neu eintretende Starke zunachst mit heisser Luft in Berührung, welche bereits einen grossen Theil ihrer Warme abgegeben hat. Sie gelangt dann in immer warmere Zonen und endlich in die heisseste, wo sie die letzten Reste Wasser verliert. Die Fortschaffung der Starke aus einer Zone (von einer schiefen Ebene) zur nachstliegenden geschieht hier durch Handarbeit; bei einem von Payen konstruirten, in Frankreich viel benutzten Trockenapparate durch Maschinenkraft und zwar durch endlose Tücher, auf welche die Stärke gelegt wird und die dieselbe langsam durch den Ofen hindurchführen. Die heisse Luft stromt, ebenso wie beim vorigen Apparat, der nach unten wandernden Starke entgegen, empor. Statt der direkten Warme der heissen Luft kann auch Wasserdampf (Retourdampf der etwaigen Dampfmaschine) dienen. Man heizt mit ihm Cylinder, über welche die Tucher sich dann fortbewegen müssen. — Pluchart hat eine Trockenstube konstruirt, welche durch abziehende Feuerluft geheizt wird. Die auf Rahmen oder Tucher ausgebreitete Starke tritt an der einen Seite feucht ein und an der andern trocken aus.

7) Das *Sieben* der Stärke geschieht in der Weise, dass dieselbe nach einander mit Hülfe von Bürsten, die sich an einer sich drehenden Axe befinden, mehrere, immer enger werdende Siebe durchwandert.

II. *Völker's Verrottungsverfahren.* [Die zum Schnei-

den der Kartoffeln und zum Auslaugen der Scheiben dienenden Apparate sind noch nicht näher bekannt.] Um bei dem Gährungsprocesse in den $1\frac{1}{2}$–2 m hohen Haufen die unteren Schichten nicht zu sehr zu drücken (wodurch der erforderliche Luftzutritt gehemmt würde), werden die Kartoffelscheiben mit Reisighorden durchsetzt. Der Verrottungsprocess ist in der Regel in acht Tagen beendet. Stärkekörner, Faserstoff und Kartoffelschalentheile befinden sich jetzt nicht mehr in fester Verwachsung, sondern in einem losen, teigartigen Gemenge nebeneinander. Diese weiche Masse wird meistens in der Trotte (s. Weizenstärke) bearbeitet und die Stärke aus der hierbei gewonnenen Stärkemilch auf dieselbe Weise wie beim älteren Verfahren abgeschieden.

Aufsicht. Erzeugniss (siehe allgem. Th. d. Abschn.). Ein von Bloch unter dem Namen Feculometer konstruirtes Instrument zur Bestimmung des *Wassergehaltes der Stärke* gründet sich darauf, dass reine, nicht durch Wärme oder durch die Einwirkung von Säuren veränderte Kartoffelstärke, wenn sie mit überschüssigem Wasser zusammengebracht wird, sich mit einer gewissen Menge desselben verbindet, so dass nach B. ein Hydrat der Stärke entsteht, welches ein konstantes Volumen einnimmt. Beim Versuch kann man aus dem Raume (Zahl der Grade), welche das „Stärkehydrat" einnimmt, direkt den Wassergehalt ablesen. Das Feculometer ist von L. Bondonneau geprüft und von demselben als werthvoll bezeichnet worden.

Rohstoff. Die Bestimmung des *Stärkemehlgehaltes* der Kartoffeln erfolgt entweder (genauer und meist für theoretische Untersuchungen verwandt) auf chemischem Wege oder (weniger genau, aber für den Betrieb hinreichend, und daher in diesem allgemein ausgeführt) auf mechanischem, nämlich durch Ermittelung des spec. Gewichtes der Kartoffeln.

1) Die Bestimmung auf chemischem Wege geschieht durch Umwandlung des Stärkemehls in Zucker und Bestimmung des letzteren mittelst alkalischer Kupferlösung (Fehling). Man führt das Stärkemehl durch mehrstündiges Erhitzen der Kartoffelsubstanz mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren oder, bequemer, in den von Lintner eingeführten Druckflaschen, welche im Paraffinbade auf 115° C. erwärmt werden, in Zucker über und verfährt in bekannter Weise weiter.

2) Bestimmungen mittelst des specifischen Gewichtes. Dieselben beruhen darauf, dass die Zusammensetzung der Trockensubstanz der Kartoffeln verhältnissmässig geringen Schwankungen ausgesetzt ist. Dieselbe besteht zu $\frac{4}{5}$ aus Stärkemehl und besitzt ein höheres Volumgewicht als das Wasser, die Kartoffel selbst also ein um so höheres Volumgewicht, je reicher sie an Trockensubstanz ist. Nach Tabellen, welche von Pohl und Balling entworfen und neuer-

dings von Holdefleiss verbessert sind, kann man demnach aus der Ermittelung des Volumgewichtes auf den Gehalt der Kartoffeln an Trockensubstanz und dem entsprechend an Stärkemehl schliessen. Die Bestimmung kann auf direktem oder auf indirektem Wege erfolgen. W. Schultze hat die Unzuverlässigkeit der indirekten Methode nachgewiesen und die direkte (Wägung der Kartoffeln in der Luft und dann im Wasser) als die beste und genaueste empfohlen. a) Indirekte Methode (früher viel verwandt). Bei dieser wird das spec. Gewicht einer Flüssigkeit demjenigen der zu untersuchenden Kartoffeln gleichgemacht und durch eine Senkwage oder auf eine andere Weise bestimmt (Kroncker'sche Methode). Die zu untersuchende gute Durchschnittsprobe von Kartoffeln wird in eine Kochsalzlösung geworfen und das Volumgewicht der letzteren dem der Kartoffeln durch Zusatz von entweder Wasser oder von concentrirter Kochsalzlösung entsprechend gemacht. Dies ist erreicht, sobald der grösste Theil der Kartoffeln gerade schwimmt, bezw. eine gleiche Menge Kartoffeln an der Oberfläche der Flüssigkeit und am Boden des Gefasses sich befindet. — b) Direkte Methoden. Bei diesen ermittelt man das Volumen eines Korpers von bekanntem absoluten Gewicht. Die in Laboratorien allgemein übliche Methode ist die von Stohmann. Man giebt in einen Cylinder die abgewogene Menge Kartoffeln und füllt denselben darauf bis zu einem bestimmten Punkte mit Wasser. Vorher muss die Menge Wasser bestimmt werden, welche erforderlich ist, um den nicht mit Kartoffeln beschickten Cylinder bis zu demselben Punkte anzufüllen. Man erfahrt das Volumen der Kartoffeln jetzt einfach durch den Minderverbrauch an Wasser, woraus sich das spec. Gewicht ergiebt, indem man das absolute Gewicht der Kartoffeln durch dasjenige des von ihnen verdrängten Wassers dividirt. Den Punkt, bis zu dem das Gefass jedesmal mit Wasser gefüllt wird, beobachtet man mit Hülfe des bekannten Spitzenapparates. Es wird nämlich so lange Wasser zugesetzt, bis das Wasser gerade die Spitze eines Metallstiftes berührt, der mitten in das Gefass hinabgelangt wird. Er ist in einem Brettchen befestigt, welches man brückenartig auf den Cylinder legt. Die Berührung ist leicht daran zu erkennen, dass Stift und Spiegelbild des Stiftes gerade zusammenfallen. — Schertels Methode ist im Princip völlig mit der Stohmann'schen übereinstimmend. — Fesca's Wage besitzt am einen Arme zwei Wagschalen übereinander, richtiger eine Wagschale und darunter einen Korb, welcher in Wasser taucht. Man schüttet die Kartoffeln zunächst in die obere Wagschale und bestimmt ihr absolutes Gewicht durch Auflegen von Gewichten auf die Schale des anderen Armes. Dann schüttet man die Kartoffeln in den Korb und bestimmt von neuem ihr Gewicht, bzgw. ihren Gewichtsverlust im Wasser, und erfährt auf diese Weise ihr Volumen. — Genau auf demselben Princip beruhend, aber rascher zum Ziele führend ist von Hurtzig eine Federwage, von Bernstein eine mit Laufgewicht versehene Schnellwage, von Reimann eine Decimalwage konstruirt.

Weizenstärke.

Allgemeines. Die Fabrikation von Weizenstärke, früher schwunghaft betrieben, wird durch die von Reisstärke mehr und mehr verdrängt. — Die grössten Weizenstärkefabriken befinden sich in Russland (Deutschland, Oesterreich-Ungarn, Frankreich und Italien). Der Betrieb beschränkt sich (um Heizmaterial zu sparen) häufig auf den Sommer.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Weizenstärke s. allg. Th. d. Abschn. Die Weizenstärke kommt unter den Namen: Bröckelstärke, Tafelstärke, Strahlen- oder Krystallstärke, Stangen- oder Stängelstärke, Glanzstärke u. s. w. in den Handel. Die (nur äusserlichen) Unterschiede dieser verschiedenen Sorten sind bei der Fabrikation (s. d.) hervorgehoben. Die Bezeichnungen: Feinste Mousselin-Stärke, feinste weisse und blaue Patent-Stärke, mittelfeine und ordinäre Weizenstärke beziehen sich nur auf den Grad der Reinheit und die Farbe der Stärke.

Nebenerzeugniss. Unter Umständen (s. Fabrikation):

1) Kleber, ein Proteïnstoff. Derselbe wird fast allgemein als Viehfutter verwandt. — Man hat auch empfohlen, den feuchten Kleber als Zusatz zu Mehlteig für die Fabrikation von Maccaroni und Nudeln zu verwenden, ferner ihn dem Brodteige zuzusetzen, um ein an Proteïnstoffen reiches Brod zu erzielen, endlich ihn mit Mehl zusammenzukneten und aus dem ausgerollten, zerschnittenen und getrockneten Teige Graupen und Gries darzustellen. Nach Günsberg sind auf 1 Th. frischen Kleber etwa 2 Th. Mehl erforderlich, um einen steifen, nicht klebenden Teig und aus diesem ein für Menschen geeignetes Nahrungsmittel zu erhalten. — Der nach Martin's Verfahren (s. Fabrikation) dargestellte Kleber wird gegenwärtig von einzelnen Fabriken, z. B. von A. Brinkmann in Kopenhagen, in Form von dünnen, ausgewalzten und getrockneten Blättern unter dem Namen „Lucin" in den Handel gebracht und beim Zeugdruck als Kleb- und Verdickungsmittel statt des Albumins gebraucht.

2) Klebermehl, ein Gemisch von Kleber bezw. Kleberstärke und Mehl; dasselbe dient als menschliches Nahrungsmittel (auch als Viehfutter). — 3) Hülsen, werden verfüttert. — 4) Sauerwasser (bei dem Verfahren mittelst Gährung gewonnen). Dasselbe enthält Kleber, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure, etwas Bernsteinsäure, Ammoniaksalze, etwas Schwefelwasserstoff und den grössten Theil der mineralischen Bestandtheile des Weizens, namentlich phosphorsaure Erden; es dient als Futter, als Dünger (namentlich nach der Neutralisation mit Kalk) und zum Einleiten der Gährung (s. u.). — 5) Waschwasser, das-

selbe wird theils nach vorangegangener Desinfection in Flüsse geleitet, theils (hier und da) bei der Bewässerung verwerthet.

Rohstoff. Weizen, die Früchte von Triticum vulgare *L.* und mehreren Varietäten, s. allgem. Th. d. Abschn. Zusammensetzung: Starkemehl 50—75 Proc., Kleber 10—35 Proc., Gummi 1½—2½ Proc. (selten 5—6 Proc.), Eiweiss 0,5—1,5 Proc., Salze (Asche) maximal 0,5 Proc., Wasser 11—16 Proc.

Fabrikation. Uebersicht. (S. allgem. Th. d. Abschn.) Die Gewinnung von Weizenstärke ist, bedingt durch die Gegenwart des die Stärkekörnchen umkleidenden und schwer zu beseitigenden Klebers und durch die geringe Grösse der ersteren, weit umständlicher als die aus Kartoffeln. (Die Stärkekörnchen setzen sich schwierig ab.) Man entfernt den Kleber entweder a) ausschliesslich mit Hülfe chemischer Vorgänge, nämlich durch Zersetzung des Klebers mittelst saurer Gährung, oder b) vorwiegend durch mechanische Hülfsmittel. In diesem Falle wird ein grosser Theil des Klebers als Nebenerzeugniss gewonnen und die löslichen Bestandtheile des Weizens gehen nicht verloren. Das Verfahren der Gahrung ist einfacher, aber weniger vortheilhaft als das andere. Nicht allein geht der als Futter sehr werthvolle Kleber verloren, sondern das mit organischen Stoffen beladene Waschwasser gefährdet auch durch Verbreitung von Fäulnissfermenten die Gesundheit; in Frankreich ist daher die Anlage solcher Starkefabriken in Städten verboten. Andererseits fordert die Mahlsteuer (welche gemahlenes Getreide belastet), dort, wo sie herrscht, zur Benutzung des Gährungsverfahrens auf. — In jedem der beiden Falle kann man entweder *α*) von ungeschrotenem Weizen (Körnern), oder *β*) von geschrotenem (Schrot) oder gemahlenem (Mehl) ausgehen. Bei Anwendung von ungeschrotenem Weizen (Korn) wird ein kleiner Theil des Klebers in sauerem und daher nur als Schweinefutter verwerthbaren Zustande gewonnen. Bei Verarbeitung von geschrotenem Weizen wird zwar das Einweichen der Körner und der damit verbundene Verlust umgangen, aber durch das Behandeln mit Muhlsteinen werden die Hülsen zu sehr zerkleinert und ausserdem Starkekörner zerrissen, welche dadurch verloren gehen, bezw. zur Entstehung von Kleberstarke (s. u.) Veranlassung geben. Die aus Schrot erzielte Starke ist der aus Mehl gewonnenen an Güte gleich, aber der Kleber ist im ersten Falle mit den Hülsen des Weizens durchmischt, lasst sich daher nur durch langeres Waschen mit kaltem Wasser von denselben befreien und kann nur als Viehfutter benutzt werden.

a. *α*) *Verarbeitung von Körnern mit Gährung*, Sauerverfahren oder Verfahren von Halle. Dasselbe zerfällt in folgende Abschnitte: Der Weizen wird 1) eingeweicht,

2) gequetscht, 3) der Gährung unterworfen. Aus der gegohrenen Masse wird 4) die Stärke abgeschieden, und zwar geschieht dies entweder mittelst der Waschtrommel, oder mittelst der Trotte (s. u.) [früher auch mittelst Austretens]. Die so gewonnene Rohstärke wird 5) gereinigt und zwar entweder a) durch Aufrühren in Wasser und Wiederabsitzenlassen oder b) durch Behandlung auf der schiefen Ebene, oder c) (in neuerer Zeit meist) in der Centrifuge, oder d) (Kleinbetrieb) durch Sieben unter Wasser. Im ersteren Falle a) wascht man nur wenig aus, um einen kleinen Theil des Klebers und der loslichen Bestandtheile des Weizens in der Starke zu belassen und sie auf diese Weise beim Trocknen fest und zusammenhangend zu erhalten. Auch durch Zusatz eines Salzes zum Waschwasser soll die Fahigkeit der Starke, zusammenzuhalten, erhöht werden. — Die so gereinigte Stärke wird 6) getrocknet und zwar zunächst bei gewöhnlicher Temperatur (mittelst poröser Ziegelsteine, Luftpumpe, Centrifuge), dann mit Hülfe künstlicher Wärme.

a. β) *Verarbeitung von Schrot, bezw. Mehl mit Gährung.* Dieselbe ist in fast allen Punkten übereinstimmend mit der oben beschriebenen:

b) Bei dem *Verfahren ohne Gährung* mit Gewinnung des Klebers *α) aus Korn* wird der Weizen gequellt, darauf gequetscht und aus dem hierdurch entstandenem Brei die Stärke ausgewaschen; bei dem Verfahren *β) aus Mehl oder Schrot* (Martin's Verfahren) wird das Mehl oder Schrot mit Wasser zu einem Teige angemacht und aus diesem nach einiger Zeit die Stärke ausgewaschen.

Die Abscheidung der Stärke aus der Stärkemilch ist in allen vier Fällen die gleiche (wie bei a. *α.* beschrieben). — Ausbeute. Bei den Verfahren, welche den Kleber verloren geben, (a) gewinnt man 42 Proc. feinste Stärke, 6–8 Proc. zweiter Gute. Bei der Fabrikation mit Gewinnung des Klebers und Verwendung von Mehl oder Schrot als Rohstoff (b, *α*) werden 52 Proc. feinster Stärke, 6 Proc. zweiter Qualitat gewonnen. Geht man in diesem Falle von Kornern aus (b, β), so werden 34 Proc. feinster, 15 Proc. zweiter Qualitat erhalten.

Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Weizen-Stärke enthält stets noch Verunreinigungen (namentlich Kleber), welche ihre weisse Farbe beeinträchtigen und zu deren Beseitigung verschiedene Vorschläge gemacht sind. — Durch einen Zusatz von Talg, Wachs, Stearin und ahnlichen Stoffen, kann man die Sprödigkeit der Starke mildern und ihren Glanz

erhöhen (wichtig beim Appretiren und Platten der Wasche). Nach Denzer soll man 1 kg groblich gepulverter Starke mit 60—70 g zerriebenem Stearin vermengen (Glanzstarke).

Ausführung. a. α) *Verfahren mit saurer Gährung, aus ungeschrotenem Weizen* (Sauerverfahren oder Verfahren von Halle). 1) Der Weizen wird zunachst mit Feuchtigkeit getrankt (Einweichen oder Einquellen). Dies geschieht in runden oder viereckigen Quellbottichen (Weichen) aus Holz, Eisen, Sandstein oder Cement. Die aus Stein gefertigten sind mit Cement ausgegossen (Quellstock oder Quellstein), die in einem gegen das Gefrieren des Wassers geschutzten Raume (Temp. 12,5—15° C.) aufgestellt sind. Nach dem Fullen werden die obenauf schwimmenden Hulsen, tauben Körner und Unreinigkeiten mit einem Siebe abgeschopft. Man lasst den Weizen (unter zwei- oder dreimaliger Erneuerung des Weichwassers) so lange weichen (im Sommer etwa 4 Tage, im Winter 10—11 Tage), bis er zwischen den Fingern leicht zu zerdrucken ist. Er wird dann (nach Ablassen des Weichwassers) abgespult und (mehrere Stunden lang) abtropfen gelassen. — 2) Die mit Feuchtigkeit getrankten Korner (Quellgut) zerquetscht man alsdann. Das Quetschwerk besteht aus zwei eisernen Walzen, über denen sich ein keilformiger Behalter zur Aufnahme des gequellten Weizens befindet. Dicht unter der Spaltöffnung dieses Behalters, also zwischen diesem und den beiden Quetschwalzen lauft eine dritte Walze von kleinerem Durchmesser, um den Weizen gleichmassig zwischen die Quetschwalzen zu vertheilen. Mittels einer verstellbaren Latte wird das Nachrutschen des Quellguts geregelt. Die Quetschwalzen lassen sich durch Schrauben so gegen einander stellen, dass kein Weizenkorn unzerdruckt hindurch geht, dass die Starkekörner aber auch nicht verletzt werden. — Die zerquetschte Masse wird nun 3) in Gahrung versetzt. Dies geschieht in eichenen Bottichen (Gahr- oder Gut-Bottich). Man zerrührt das Gut in diesen mit Wasser zu einer dickflussigen Masse; im Sommer dient dazu gewohnliches Wasser, im Winter, wo der niedrigen Temperatur wegen die Gahrung langsamer verlauft, verwendet man zur Beforderung der letzteren das bei der ersten Gahrung als Abfall erhaltene „Sauerwasser" (s. u.). Die Gahrung ist anfangs eine alkoholische, also von Kohlendioxydentwicklung begleitet, sie geht aber bald in Milchsaure- und andere Gahrungen über (s. Kap. Gahrung). Dabei wird der Kleber durch die Sauren zum Theil zersetzt, zum Theil in einen Zustand ubergefuhrt, in dem er weniger zahe ist und sich daher leicht (durch Schlammen) von den Starkekornchen, die er umschliesst, trennen lasst. Die Gahrung ist beendet, wenn die Flussigkeit gelblich und ziemlich klar erscheint und mit einer ununterbrochenen Decke von Schimmelpilzen (gewohnlich Penicillium glaucum Link) bedeckt ist; die Hulsen geben dann beim Drucken mit der Hand die Starke leicht ab. Man darf die Gahrung nicht zu weit vorschreiten lassen, da sonst auch Starke zersetzt wird und viel Kleber in Lösung geht, welcher die Flussigkeit schleimig macht und das nachherige Absetzen der Starke erschwert. Die Gahrung ist, falls die Temperatur im Gahrraum

20° C. nicht übersteigt (geeignetste Temperatur), in etwa 14 Tagen beendigt. Zur Regelung der Temperatur dienen Ventilatoren (im Sommer) und Heizeinrichtungen (im Winter). — Nach einem neuen „verbesserten Verfahren mit beschleunigter Gährung" lässt sich dieselbe in 72 Stunden beendigen. Das Gut wird hierbei zunächst 48 Stunden (im Sommer 24) lang in bedeckten und gegen rasche Abkühlung geschützten hölzernen Bottichen mit lauwarmem Wasser in Berührung gelassen. Darauf trennt man das Gut von letzterem (Fettwasser) und schafft es in einen zweiten Bottich, in dem es noch 12 Stunden lang mit frisch zugesetztem, warmem Wasser vermischt ist. Zur leichteren Hinüberschaffung des halbgegohrenen Gutes aus dem ersten in den zweiten Bottich, werden über dem ersten zwei Seihekübel aufgestellt. Nachdem der eine von diesen mit dem halbgegohrenen Gute gefüllt ist, lässt man aus diesem das Fettwasser in den Gährbottich zurücktropfen und füllt den zweiten Seihekübel. Wenn auch dieser gefüllt ist, wird der erste, nun abgetropfte, in den nebenanstehenden zweiten Gährbottich entleert und dann wieder mit halbgegohrenem Gute aus dem ersten gefüllt. Mit dem inzwischen abgetropften zweiten Seihekübel verfährt man ebenso wie mit dem ersten. Das Fettwasser (welches im ersten zurückbleibt), wird zur Viehfütterung benutzt. Durch Zuhülfenahme eines dritten Gährbottichs kann man leicht einen kontinuirlichen Betrieb der Fabrikation herstellen. Nach Beendigung der Gährung wird die gelbe saure Flüssigkeit (Sauerwasser) so viel wie möglich abgelassen. — 4) Die Abscheidung der Stärke aus dem bei der Gährung gewonnenen Gemenge von Stärke und Kleber wurde früher ausschliesslich durch Austreten unter stetem Zuflusse von Wasser auf die gegohrene Masse bewerkstelligt. Dabei floss die Stärke, im Wasser schwimmend (Stärkemilch), ab und schlug sich nach längerem Stehen nieder. Dies Verfahren ist mühsam und ungesund. Jetzt verwendet man siebartig durchlöcherte, hölzerne oder kupferne Waschtrommeln, von 1,6 bis 2,2 m Durchmesser, in welche die gegohrene Masse gefüllt wird und welche sich langsam um ihre Achse drehen, während ein Wasserstrahl fortwährend durch ein centrales Rohr eingeführt wird. Damit das Wasser besser in die Trommel hinein dringe, trägt letztere an ihrem Umfange kleine Kästchen, ähnlich denen, wie sie sich an oberschlächtigen Wasserrädern befinden. Die unten abfliessende Roh-Stärkemilch wird von einem trichterförmigen Gehäuse aufgefangen und von diesem den Absatzbottichen zugeleitet. — Bei einer von Seele & Comp. konstruirten Waschtrommel erfolgt der Wasserzufluss aus einem, durch die Achse der 1,1—1,25 m langen (Durchmesser 1,25 m) Waschtrommel gehenden, siebartig durchlöcherten Rohre. Dieses Rohr ist von einem weiteren, ebenfalls durchlöcherten Rohre umgeben, wodurch die Verstopfung des inneren verhindert wird. Die Stärkemilch läuft in eine Rinne ab, der zur Aufnahme der Träber dienende Kasten läuft auf Rollen. Nach beendigtem Auswaschen wird derselbe fortgezogen, worauf man eine, in der Trommelwandung befindliche, Thür öffnet und den Rückstand in einen darunter angebrachten Trichter entleert. — In vielen Stärkefabriken wird zur Abscheidung der Stärke die sogenannte Trotte oder Trottmühle benutzt. Bei dieser bearbeitet man das Gut auf einer

eisernen Scheibe, welche eine Siebfläche bildet, mit einem Muhl… Die Einrichtung ist so getroffen, dass der Läufer sich bei ungle… Beschickung heben kann. Reinhard hat die Trottmuhle verbes… und zwar dadurch, dass er zwei Laufer, welche aber ungleich … von der Hauptachse abstehen, anbrachte. Letztere fuhrt zwei d… über der gusseisernen Bodenplatte laufende Streicher mit sich, … denen der eine das hinreichend feine Mahlgut auf ein die M… der Bodenplatte bildendes Sieb schafft, während der andere … noch nicht ausreichend zerkleinerten Theil wieder in die Lauferba… befördert. Das Sieb liegt etwas tiefer als die Läuferbahn, da… es nicht von den Streichern getroffen werde. Ferner ist an d… Hauptachse unter dem Siebe ein „Staffelrädchen" angebracht, wod… ein auf das Sieb wirkender hölzerner Klopfer in Thatigkeit ge… wird. Der in der Trommel bleibende, bezw. von der Trotte kommen… Rückstand, Hülsen, ein Theil der meist unversehrt gebliebenen oligen Keime und erweichter saurer Kleber, dienen als Futter. – Die gewonnene Rohstarkemilch enthalt aufgeschlammt, neben d… Starke, ein Gemenge von Starke und Kleber (Kleberstark… Schlichte, s. g. „saurer Kleber") und fein zertheilte Hülsen, in L… sung Essigsäure und andere Sauren, sowie lösliche und bei … Gahrung gelöste Stoffe des Weizens. — 5) Reinigung der Star… a) in Absetzbottichen. Die Bottiche besitzen, wie die zur Rei… gung der Kartoffelstarke dienenden, ein Rührwerk, welches sich h… und tiefer stellen lasst. Nachdem der Bottich mit der Milch ge… fullt ist, setzt man das Rührwerk einige Zeit in Bewegung, heb… dann empor und lässt mehrere Tage absitzen, die spec. schwere… Starkekörnchen befinden sich zu unterst, dann folgt die Kleber… starke, dann eine flüssig-schlammartige Schicht, welche aus dunkle… saueren Kleber und feinen Hulsen-Theilchen besteht. Die über dem Bodensatze stehende Flüssigkeit wird abgezapft. Sie bildet das „Sauerwasser", falls die saure Flüssigkeit nicht vor der Abscheidung der Stärke aus der gegohrenen Masse abgelassen war (dabei fangt man die schlammartige Schicht besonders auf, um die in ihr ent… haltene Starke noch zu gewinnen s. u.). — Die Reinigung der Roh… stärke b) auf der schiefen Ebene oder c) in der Centrifuge oder d) durch Sieben unter Wasser (nach Maishe), erfolgt hier ganz in der bei der Kartoffelstarke beschriebenen Weise. Beim Centrifugiren lagert sich die Starke als ausserste Schicht ab, dann folgt die Schlichte und der Kleber, das Wasser bildet die der Mitte nachst liegende Schicht und wird beim Stillstehen der Centrifuge durch eine bis dahin verschlossen gehaltene Oeffnung abgelassen. Sodann wird die abgesetzte Starke (nebst Kleberstarke) von neuem mit frischem Wasser aufgeruhrt und diese reine, durch feine Haarsiebe gesiebte Starkemilch in die Absetztubben oder Absetzkasten (haufiger) vertheilt. Durch das Seihen entfernt man die fein zertheilten Hülsen. Die Absetztubben, aus Tannenholz, sind ungefähr 1 m hoch und 0,8—1 m weit, nach unten zu etwas verengt und in verschiedener Hohe mit Zapflöchern zum Abzapfen der darin befindlichen Flussigkeit versehen. Die Absetzkästen sind etwa 64 cm breit und mehrmals so lang. In diesen Gefassen uberlässt man die Starkemilch (etwa drei Tage lang) der Ruhe, bis die Starke sich

vollstandig abgesetzt hat. Dann wird das Wasser und zugleich die oberste, kleberhaltige Schicht abgezapft; man fängt diese besonders auf und verarbeitet sie ahnlich der Kartoffel-Schabe-Starke weiter. Haufig wird die in den Absetzgefassen zurückbleibende Starke noch mehrmals mit Wasser aufgerührt und wieder absetzen gelassen. Das Fabrikat wird hierdurch zwar reiner, verliert aber die Eigenschaft, nachher beim Trocknen zusammenhangende Massen (Schafchen), wie man sie im Handel verlangt, zu bilden. — 6) Das nun folgende Trocknen geschieht im ersten Abschnitte durch wasseraufsaugende Stoffe (poröse Ziegelsteine, Gyps) und mit Hülfe atmosphärischer Wärme. Die Starke wird um so fester, je langsamer man sie trocknet. Im Uebrigen ist das Verfahren fast das gleiche wie bei der Kartoffelstarkefabrikation. In neueren Fabriken wird die Ventilation haufig durch eine für diesen Zweck gebaute Luftpumpe unterstützt. — Man verfahrt beim ersten Trocknen auch wohl so, dass man die Starkemasse aus den Absetzkasten zu quadratischen Stücken „aussticht" und diese auf dem Trockenboden mit Barnsteinen (gebrannten Steinen) oder Gypsplatten beschwert, welche das Wasser aus der Starke aufsaugen. Der Process ist beendet, wenn die Stärke zwischen den Fingern knirscht und sich seifenartig anfühlt. Wahrend des Trocknens wird aus dem noch feuchten Innern der Masse (durch Capillarität) eine kleberhaltige Feuchtigkeit auf die Oberfläche gezogen und es entwickeln sich auf derselben Schimmelpilze. Diese aussere, unreine, gelbe Schicht, welche sich abblattern und abschaben lässt, bildet die Schabestarke. — Benutzt man die Centrifuge zum Trocknen, so wird wie bei der Kartoffelstarke verfahren. — Die letzte Trocknung geschieht in der Trockenstube. Man beginnt bei niedriger Temperatur und steigert dieselbe nach und nach, um die sonst leicht eintretende Kleisterbildung zu verhindern, auf 31 – 32° C. Das Trocknen darf auch nicht zu langsam geschehen, sonst überziehen sich die Starkestücke mit einer trocknen, festen Rinde, welche das Austrocknen im Innern beeintrachtigt oder auch ein Zerspringen der Stucke veranlasst. Die grosseren Stücke wendet man ofter um und zerbröckelt sie noch vor ihrem völligen Austrocknen in sogen. Schafchen. — Zur Herstellung der Brückelstarke werden die Schäfchen noch weiter zertheilt und dann völlig ausgetrocknet. Das Zerkleinern hat zu einem bestimmten Zeitpunkte zu geschehen, namlich, wenn sich eine an der Oberfläche der Starke gebildete Kruste mit dem Messer leicht ablösen lasst. — Tafelstarke wird durch Formen hergestellt — Zur Erzeugung der Strahlen- oder Krystall-Starke schlagt man die von der Schabestarke befreiten grösseren Starkestucke im feuchten Zustande in Papier und setzt sie darauf einer allmalig von 30 auf 62,5, ja sogar auf 75° C. gesteigerten Temperatur aus. Auf diese Weise bilden sich in der Masse viele Sprünge, Ecken und Kanten. Die schwierigere Herstellung der Stangel- oder Stangen-Stärke geschieht mit Hulfe des Zetteltrichters (siehe Kartoffelstarke).

a, β) *Verfahren mit saurer Gährung, aus geschrotenem Weizen.* Das Verfahren gleicht dem oben beschriebenen in fast allen Abschnitten. Das Schroten ge-

schicht entweder zwischen den Steinen einer Mahlmühle oder durch Quetschwalzen, wie sie zum Zerquetschen des gequellten Weizens oder des Malzes dienen. Die Gährbottiche werden zuerst nur mit wenig Wasser gespeist, damit sich das Schrot nicht am Boden festsetze, dann umischt man auf die bekannte Weise ein, uberlasst die Masse 5–14 Tage der Gahrung und verfährt übrigens wie oben beschrieben.

b, α) *Verfahren ohne Gährung mit Gewinnung des Klebers aus Mehl oder Schrot* (Martin's Verfahren). Mehl und Schrot sind gleich gut bearbeitbar. Bei der Verarbeitung von *Mehl* wird dasselbe mit Wasser im Verhältniss von 10 : 4 zu einem steifen Teige geknetet und dieser, nachdem er ein bis zwei Stunden (zum Quellen des Klebers) gestanden hat, auf einem feinem Siebe unter beständigem Zuflusse von Wasser so lange ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr trübe ablauft. — Nach Fesca behandelt man das mit Wasser zu einem gleichformigen Brei angerührte Weizenmehl in der Rohstärkecentrifuge, wobei Rohstarke und Kleberbrei erzielt wird. Die erstere enthält fast die gesammte Starkemenge, ein wenig Kleie und einen kleinen Theil Kleber; der Kleberbrei enthält den grössten Theil des Klebers, ferner Kleberstärke (inniges Gemenge von Kleber und Stärke), welches aus den beim Schroten oder Mahlen zerrissenen Starkekörnchen und dem Kleber entsteht, ferner etwas freie Stärke und fast alle löslichen Bestandtheile des Mehls. Die Rohstärke wird wie in der Kartoffelstarkefabrikation weiter behandelt. — Bei der Verwendung von *Schrot* muss (Günsberg) der Teig möglichst steif gemacht werden und langere Zeit stehen, damit alle Theile vom Wasser gut durchdrungen werden, sonst arbeitet man wie oben beschrieben.

b, β) *Verfahren ohne Gährung mit Gewinnung des Klebers aus Korn* (Elsasser Verfahren). Der Weizen wird wie beim Gahrverfahren nach dem Einquellen gequetscht und die Starke aus dem Breie herausgewaschen. Dies ist hier aber der Anwesenheit des Klebers wegen weit schwieriger als dort. Vielfach wendet man zum Zerquetschen und Auswaschen die Trottmühle (S. 228) an. Die auf die eine oder andere Weise erzielte Rohstärkemilch enthalt in Lösung die löslichen Stoffe des Weizens, aufgeschlämmt Stärke, Kleberstärke, etwas feinzertheilten Kleber, den grössten Theil der Keime und ein wenig Cellulose; der Ruckstand besteht aus Hülsen, einem Theile der Keime, etwas Kleberstarke und Starke. Die Rohstarkemilch kommt in Absetzbottiche und erhält erforderlichenfalls Zusatze von Sauerwasser oder organischen Sauren [z. B. Essigsaure], um den der Stärke beigemengten Kleber zu lösen. Im Uebrigen gleicht die weitere Behandlung der Gährmethode.

Verschiedene Methoden zum Reinigen und Bleichen der Weizenstärke. E. Nash empfiehlt zur Entfernung des Klebers die Anwendung von Ammoniak, welches das Starkemehl nicht angreife, aber den Kleber löse. — Hall verwendet Chlor-

kalk und Schwefelsäure. — Kirchhoff lässt Kaliumhydroxyd zwei bis drei Tage einwirken. — Martin wendet Natriumhydroxyd an. Nach ihm wird das auf der schiefen Ebene (s. o.) gesammelte Produkt mit Wasser angerührt und mit Natronlauge (2° B.) bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach etwa zweistündiger Einwirkung verdünnt man mit viel Wasser und filtrirt durch ein feines Haarsieb (No. 200); auf letzterem bleiben gequollener Kleber und andere fremde Bestandtheile zurück. Auf diese Weise soll fast die gesammte Stärkemenge als „bestes Produkt" gewonnen werden können, während man bei der gewöhnlichen Wäsche fast 25 Proc. Stärke als „zweites Produkt" erhält.

Verarbeitung der Abfälle der Weizenstärkefabrikation. (Kleber, Kleberstärke, Hülsen und Waschwasser.) — Um den Kleber, welcher bei der Verarbeitung von gequelltem oder geschrotenem Weizen die Hülsen enthält, als Viehfutter zu verwerthen, wird er nach Günsberg mit dem Stärkeschlamme (die aus den Absetzbottichen mit dem Waschwasser abgelassene oberste Schicht) vereinigt, auf 75° C. erhitzt, worauf man die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen eine halbe Stunde lang kocht. Der Kleber ist dann für die Verdauung genügend gelockert. Nach Fesca reicht es aus, die Masse über die Kleisterbildungstemperatur zu erwärmen. Das Erhitzen geschieht entweder mittelst Retourdampf in einer Pfanne mit Doppelboden oder durch direkten Dampf in hölzernen Gefässen. Um die Verdaulichkeit zu erhöhen, empfiehlt Fesca die Masse, falls sie nicht einige Zeit vor der Verwendung sich selbst überlassen bleibt und dann freiwillig sauert, durch Zugeben von sauren Molken oder von sauer gewordenem Wasser von der Rohstärkemilch anzusäuren. — Zur Verarbeitung des Klebers auf menschliche Nahrungsmittel muss er frei von Hülsen sein. Sind diese noch zu beseitigen, so wird das Gemenge von Kleber und Hülsen mit vielem Wasser abgespült, die Hülsen werden im Wasser aufgeschlemmt und die Flüssigkeit durch ein grobmaschiges Sieb gegeben, auf dem die Hülsen zurückbleiben. — Nach Fesca geben der Kleber und die Kleberstärke in frischem, feuchtem Zustande gemischt, ausgetrocknet und gemahlen, ein gelbes Klebermehl, das ein vorzüglich kräftiges Nahrungsmittel für Menschen, sowie ein vortreffliches Viehfutter ist. Namentlich liefert der in der Centrifuge erhaltene, dünne Kleberbrei nach dem Vermischen mit Mehl ein gutes, schön gelbes Klebermehl. In diesem Mehle findet sich die grösste Menge der die Stärke im Weizen begleitenden Stoffe, nur die von dem Absetzwasser der Rohstärke weggeführten gehen verloren. Das Fesca'sche Verfahren steht insofern allen übrigen voran, als bei den letzteren die löslichen Bestandtheile des Weizens (Eiweiss, Gummi, Salze und ein Theil der löslichen Substanz des Klebers) verloren gehen.

Aufsicht. S. allgem. Th. d. Abschn. Der Stärkegehalt des Weizens ist viel weniger Schwankungen unterworfen als der der Kartoffeln, so dass Maass und Gewicht einen ausreichenden Anhalt gewähren.

Maisstärke.

Allgemeines. Die Verarbeitung des Mais besitzt in Amerika grosse Ausdehnung; die österreichischen Fabriken liegen wegen schlechter Ausbeute darnieder; in Deutschland giebt es noch keine Maisstärkefabrik.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Maisstärke. Die Maisstärke besteht aus scharfkantig vieleckigen, abgerundet-kantigen oder rundlichen Körnern, welche meistens eine sternförmige oder strahlige Kernhöhle zeigen und kleiner als die des Weizens sind (vergleiche auch den allgem. Th. dieses Abschnittes).

Nebenerzeugniss bezw. **Abfall.** 1) Kleber (vortreffliches Futtermittel). 2) Hülsen (werden verfüttert). 3) Waschwasser (mitunter zum Berieseln der Wiesen und Felder verwandt).

Rohstoff. Mais (Kukurutz, Welschkorn, Türkischkorn oder türkischer Weizen), die Körner (Samen) von Zea Mays L. und mehreren Varietäten. Zusammensetzung nach Fresenius: Wasser 13,46 Proc., Fett 5,11 Proc., Gummi (Dextrin) 2,33 Proc., Proteinstoffe überhaupt 10,04 Proc., Stärke 65,90 Proc., Faserstoff 1,59 Proc., Aschenbestandtheile 1,58 Proc.; nach Hellriegel: Stärkemehl 58 Proc., Zucker und Dextrin 5,29 Proc., Proteinstoffe 8,87 Proc., Fett 9,16 Proc., Holzfaser 4,88 Proc., Asche 3,23 Proc., Wasser 10,58 Proc. Die Proteinstoffe bestehen aus Maisfibrin und Conglutin.

Fabrikation. Uebersicht. Die Fabrikation gleicht der Verarbeitung von Weizen, dem das Maiskorn in Bau und Zusammensetzung sehr ähnlich ist. Da aber der Kleber des Mais keine so zähe Masse bildet und in geringerer Menge vorhanden ist als der Weizenkleber, so braucht man ihn nicht durch Gährung zu beseitigen und gewinnt ein besseres Abfallserzeugniss (Kleber) als dort. — Der Mais wird 1) gewaschen, 2) 24—30 Stunden lang in Wasser gequellt, 3) zwischen Walzen gequetscht oder unter horizontalen Mühlsteinen zu einem feinen Brei vermahlen. Aus diesem Brei wird 4) die Stärke in Cylindersieben ausgewaschen. Aus der hierbei gewonnenen Stärkemilch sammelt man 5) die Stärke auf schiefen Ebenen, wobei die leichteren Kleber- und Faserstofftheile weiter fliessen und befreit sie 6) durch Behandeln mit alkalischer Lauge von dem noch festgehaltenen Kleber und trocknet sie.

Besondere, nicht rein mechanische Verfahren. Zu

einer vollkommneren Abscheidung der Stärke benutzt man neuerdings mit besonders günstigem Erfolge schweflige Säure. Der von den Walzen kommende Brei wird mit sehr verdünnter schwefliger Säure eingeteigt und 6—12 Stunden der Ruhe überlassen, wodurch sich die Stärke fast vollkommen von der Cellulose trennen lässt. Sie wird alsdann in bekannter Weise abgeschieden. — Nach Fesca erfolgt das Aufschliessen der Maiskörner am besten durch Einleitung einer Selbstgährung, welche durch Einquellen des Mais mit Wasser von 30° und öftere Erneuerung des Wassers bewirkt und unterhalten wird. Hierdurch erweicht man die Hülle der Körner so weit, dass nun ein Zermalmen des Mais zwischen mehreren Walzenpaaren genügt, um die Stärke desselben auswaschen zu können. — Leconte lässt den Mais in Aetznatron erweichen und nach dem Auswaschen auf einem Drahtgeflechte zwischen Mühlsteinen unter gleichzeitigem Wasserzufluss zerquetschen, die Stärkemilch wird durch Siebe auf schiefe Ebenen geleitet.

Ausführung. Dieselbe ist der Gewinnung von Weizenstärke so ähnlich, dass auf diese verwiesen werden kann.

Aufsicht. Siehe allgem. Th. d. Absch.

Reisstärke.

Allgemeines. Die Fabrikation von Reisstärke wird am ausgedehntesten in England, Deutschland und Belgien betrieben. Sie verdrängte im letzten Jahrzehent die Verarbeitung von Weizen.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Reisstärke, Strahlenstärke. Die Reisstärke besteht aus zusammengesetzten und einfachen Körnern. Die Einzelkörner sind regelmässig vielkantig und häufig mit ansehnlicher Kernhöhle versehen. (Vergl. auch den allgem. Th. dieses Abschnittes.)

Zum Steifen der Wäsche braucht Reisstärke nicht gekocht zu werden; sie verbindet sich mit dem Wasser viel inniger als die Weizenstärke und ist dadurch namentlich zur Appretur sehr feiner Stoffe von viel höherem Werthe.

Nebenerzeugniss bezw. Abfall: 1) Kleber (Futtermittel). 2) Hülsen (desgleichen). 3) Absüsswässer (mitunter Düngemittel).

Rohstoff. Reis, die Körner (Samen) von Oryza sativa L. Reis ist stärkemehlreicher als alle übrigen Getreidearten (70—75 Proc.). Zusammensetzung des (absolut trocknen, ungeschälten) Reises: Stärkemehl und Dextrin 86,9 Proc., Fett 0,8 Proc., Cellulose 4,3 Proc., lösliche und unlösliche Albuminate 7,5 Proc., Asche 0,5 Proc. Zusammensetzung von geschältem Reis (v. Wolff). Wasser 14,0 Proc., Reinasche 0,3 Proc., Roh-

protëin 7,7 Proc., Rohfaser 2,2 Proc., stickstofffreie Extraktstoffe (Starke) 75,7 Proc., Rohfett 0,4 Proc.

Fabrikation. **Uebersicht.** Die Verarbeitung ist der von Weizen ähnlich. Man geht vom Reis als Korn (nicht geschroten und geschalt) aus. Wegen der dichten Lagerung der Zellen und der darin enthaltenen einzelnen Starkekörnchen genugt aber zum Quellen nicht wie beim Weizen ein blosses Einweichen mit Wasser, sondern man muss dem Wasser (Jones) Aetzlauge ($^1/_4$ Proc. Na.OH) oder (selten noch ausgeführt) Saure (auf 1 kg Reis 5 kg Wasser und 26–35 g Salzsäure) zusetzen. — Der Reis wird 1) mit verdünnter Lauge (s. o.) eingeweicht, 2) gewaschen und abtropfen gelassen, 3) gequetscht. Das hierdurch gewonnene Mehl treibt man 4) mittels Bürstenapparaten durch Siebe. Aus diesem Mehl wird 5) die Starke durch längeres Behandeln mit $^1/_3$ Proc. Natronlauge von obiger Stärke abgeschieden, dann 6) gewaschen, 7) aus der Stärkemilch absetzen gelassen oder durch die Centrifuge ausgeschleudert und 8) getrocknet. — Nach Adlung kann man zwei Methoden, die deutsch-englische und die amerikanische unterscheiden, die jedoch nicht im Principe, sondern nur in der Aufstellung der angewandten Apparate verschieden sind. — Orlando Jones, welcher zuerst die Aetzlauge zur Abscheidung der Stärke verwandte, lässt den aus dem Reis mit Hülfe von Lauge erzielten Reisbrei zunächst 24 Stunden lang unter beständigem Umrühren in der Lauge; alsdann wird die Masse etwa 70 Stunden lang der Ruhe überlassen. Es setzen sich der Reihe nach mechanisch anhaftende Verunreinigungen (Sand), zerriebene Hülsen und schliesslich reine Stärke ab. Die darüberstehende braungelbe Flüssigkeit enthält den Kleber in Lösung. — H. Rausford hält beim Einweichen des Reises die Flüssigkeit in Bewegung und zwar entweder, indem er die Lauge in den unteren, von einem durchlöcherten Boden bedeckten, Theil des Bottichs durch eine Pumpe hineintreibt und hierzu die oben wieder abfliessende Lauge benutzt, oder aber zu dieser Operation einen geschlossenen Behälter anwendet und in denselben mittelst einer Pumpe so lange von der alkalischen Flüssigkeit einpresst, bis dadurch im Innern des Behälters ein Druck von 1,5 kg auf 1 qcm entsteht. Er lässt dann einen Theil der Flüssigkeit abfliessen und presst neue Lauge ein. Wenn der Reis gehörig durchdrungen ist, wird er von der Lauge getrennt, in Säcken durch Pressen vom Kleber befreit

und gemahlen. Man schlämmt dann die Stärke aus diesem Mehle aus. — Berger verfährt ähnlich wie Jones, wendet aber Sodalauge an (auf 100 kg Reis $7^1/_2$ kg Natriumcarbonat). — Rehe, welcher zum Lösen des Klebers auch Soda benutzt, erhitzt den Reis vor dem Einquellen auf 60—70°. Berger liess sich auch ein Verfahren mittelst Gährung patentiren, welches jedoch wenig in Anwendung zu kommen scheint. — Colman setzt, um den Gährprocess zu befördern, Rückstände zu, welche bei der Weizenstärke-Fabrikation bleiben. — Bei Benutzung von Salzsäure wird der längere Zeit eingeweichte Reis in einer Mühle unter unausgesetztem Zuflusse von Wasser zu einem feinen Schlamme vermahlen, welchen man in ein grosses Reservoir leitet und so lange der Ruhe überlässt, bis sich alle aufgeschlämmten Theile zu Boden gesetzt haben. Nach dem Ablassen des Wassers bleibt der Bodenschlamm 5 Tage lang mit der Salzsäure unter häufigem Umrühren stehen. Dann lässt man die Stärke nochmals sich absetzen, entfernt das Sauerwasser, rührt die Stärke nochmals mit viel schwächerer Salzsäure an, wäscht sie aus und trocknet sie.

Ausführung. Dieselbe gleicht der bei der Weizenstärke beschriebenen. Der Kleber wird aus der zum Einquellen benutzten Lauge durch Salzsäure ausgefüllt. — Die scheinbar klaren Absetzwässer werden, um die darin noch suspendirte Stärke zu gewinnen, in grosse Cementbassins geleitet, welche man von Zeit zu Zeit entleert.

Aufsicht. S. allgem. Th. dieses Abschnitts.

Dextrin.

Allgemeines. Diese Industrie wird stets in Verbindung mit der von Kartoffelstärke betrieben.

Erzeugniss. Dextrin (so benannt, weil es stark rechts polarisirt), kommt als ein fast farbloses, geruchloses, schwach fade schmeckendes, trocknes und leicht zerreibliches Pulver in Stücken und auch als Syrup in den Handel. Es ist niemals vollkommen rein, sondern enthält fremde, von der Fabrikation herrührende Zusätze (Sand, Schwerspath, Gyps, sowie mineralische und organische Säuren). Eine mehr oder weniger gelbe oder bräunliche Dextrinart findet sich unter dem Namen gebrannte Stärke, Röstgummi, Leiocome, Gommeline im Handel.

Zusammensetzung verschiedener Dextrinsorten des Handels
(R. Forster).

	Dextrin, prima von Langensalza	Dunkel gebrannte Stärke	Dextrin, braunes	Gommeline	Dextrin, älteres	Hell gebrannte Stärke
Dextrin	72,45	70,43	63,60	59,71	49,78	[illegible]
Zucker	8,77	1,92	7,67	5,76	1,42	[illegible]
Unlösliches	13,14	19,97	14,51	20,64	30,80	[illegible]
Wasser	5,64	7,68	14,23	13,89	18,00	[illegible]
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Beschaffenheit und Verwendung. Reines Dextrin $C_6H_{10}O_5$ wird von Jod gar nicht, oder nur röthlich gefärbt, ist unlöslich in absolutem Alkohol, etwas löslich in schwachem und wird durch verdünnte Säure oder Diastase in Traubenzucker bezw. Maltose (s. Verzuckerung des Stärkemehls) übergeführt. Es löst sich in dem gleichen Gewicht Wasser zu einem dicklichen Schleime; diese wässrige Lösung besitzt ein eben so grosses Klebvermögen und erzeugt einen eben solchen Glanz wie das Gummi arabicum; da es billiger als dieses ist, so verdrängt es dasselbe immer mehr. Man benutzt es zum Kleben (Gummiren von Briefcouverts und Postmarken), in der Chirurgie zur Herstellung von festen Bandagen, in der Pharmacie als Zusatz von Pflanzenextracten um die letztern in Pulverform abgeben zu können; zum Verdicken der Beizen, Farbstoffe und Schlichten [gebrannte Stärke gerinnt nicht so leicht mit den im Zeugdruck verwandten Farbstoffen wie Gummi arabicum], zum Steifen und Appretiren von Zeug; zum „Glasiren" von Karten und Papier. Man soll es auch in der Bäckerei verwenden, es ist dazu aber doch wohl zu theuer. [Es können 33—45 Proc. Dextrin in das Brod eingebacken werden, ohne dass es dem Consumenten auffällt.]

Rohstoff. Hauptrohstoff. Kartoffelstärke (S. 212). Dextrin kommt zwar im Pflanzen- und Thierreich fertig gebildet vor, ist aber aus diesen Quellen nicht gewinnbringend für die Fabrikation abzuscheiden. — Anthon verarbeitet, um Verlust an Stärke zu vermeiden, unmittelbar Kartoffeln (nachdem dieselben von ihren löslichen Bestandtheilen durch Ausziehen mit angesäuertem oder alkalisch gemachtem Wasser befreit, dann getrocknet und fein gemahlen sind). — **Hülfsrohstoff.** Verdünnte Salpetersäure (40° B.), selten Malzauszug.

Fabrikation. **Uebersicht.** Man kann die Stärke dadurch in Dextrin überführen (s. a. Verzuckerungsprocess in Absch. Gährungsgewerbe), dass man sie bei 225—260° für sich erhitzt (dadurch wird Röstgummi erzeugt), oder man behandelt die Stärke bei 65—75° mit Diastase (Malzauszug), dabei wird Dextrinsyrup erhalten; oder man erwärmt sie bei 100—125° mit verdünnten Säuren (Verfahren von Heuzé), dabei wird weisses Dextrin gewonnen. — Der Vorgang lässt sich in allen drei Fällen durch die Jodreaktion verfolgen. Beim Erhitzen der Stärke für sich beginnt die Umwandlung bei 225° und verlauft wesentlich bei 260° C. Das Verfahren ist sehr einfach, liefert aber ein gefärbtes, und daher von vielen Verwendungen ausgeschlossenes Erzeugniss. Die Behandlung der Stärke mit Malzauszug wird heut zu Tage kaum noch ausgeführt. Sofort nach der Umwandlung der Stärke in Dextrin kocht man die Flüssigkeit auf, neben jedem Mol. Dextrin entsteht unvermeidlich ein Mol. Maltose. Zum Erwärmen mit verdünnter Säure wird namentlich Salpetersäure (auch wohl Salzsäure, selten Schwefelsäure) verwandt. Man benetzt das Stärkemehl nur mit Säure. Das mit Salpetersäure dargestellte Dextrin lässt sich äusserlich von Stärkemehl kaum unterscheiden und ist fast vollkommen weiss.

Ausführung. *Erhitzen der Stärke für sich.* Man benutzt flache Cylinder oder Kessel, in denen die Stärke durch rotirende Metall-Bürsten beständig bewegt wird. Zur sorgfältigen Innehaltung der Temperatur wird im Oelbade mit eingesenktem Thermometer erhitzt; auch den Backöfen ähnliche Oefen finden Verwendung. — *Erwärmen mit verdünnter Säure.* Man verdünnt 2 kg Salpetersäure (40° B.) mit 300 kg Wasser und befeuchtet mit dieser verdünnten Säure 1000 kg trocknes Stärkemehl, worauf die Masse in Kuchen geformt und an freier Luft getrocknet wird. Man zerkleinert die Kuchen nun und trocknet sie vollends (langsam) mittelst warmer Luft. Darauf wird die Masse fein gemahlen, gesiebt und in einen Trockenofen einer Temperatur von 110—120° ausgesetzt. Nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden ist die Umwandlung in Dextrin beendet. (Bei einer Temperatur von 100° sind etwa 4 Stunden, bei einer solchen von 130° C. 30 Minuten erforderlich.)

Aufsicht. **Rohstoff** s. Kartoffelstärke. **Erzeugniss.** Die Reinheit des *Dextrins* ist daran zu erkennen, dass sich dasselbe in Wasser vollkommen löst und beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlässt, dass seine Lösung neutral reagirt und durch Jodlösung nicht blau, sondern röthlich gefärbt wird, dass es ferner in Gerbsäure und Barytwasser unlöslich ist und aus der Fehling'schen alkalischen

Kupferlösung erst nach längerem Kochen Kupferoxydul abscheidet, dass es endlich eine alkalische Kaliumeisencyanidlösung beim Erwärmen nicht entfärbt. — Die Roussin'sche Methode zur Bestimmung des reinen Dextrins im käuflichen Dextrin beruht auf der Unlöslichkeit des Dextrins in starkem und seiner Löslichkeit in verdünntem Weingeist. — Den Stärkezuckergehalt weist man nach Barfoed folgendermassen nach: Die wässrige Lösung des Dextrins wird mit einer Lösung von Kupferacetat vermengt und gekocht. Bei Gegenwart von Stärkezucker scheidet sich in kurzer Zeit rothes Kupferoxydul aus. — Zur quantitativen Bestimmung des Stärkezuckergehalts dient die Fehling'sche Kupferlösung.

Stärkezucker.

Allgemeines. Traubenzucker ist wohl billiger als Rohrzucker, weil er keiner Steuer unterliegt, aber er ist auch nur zweieinhalb bis dreimal so schwach süssend. — Seit einigen Jahren werden sehr grosse Mengen von Traubenzucker aus Deutschland nach England ausgeführt und dort in der Bierbrauerei verwendet.

Statistik. Im Jahre 1877/78 fabricirten 45 deutsche Fabriken (vorzugsweise in Brandenburg, Frankfurt a. d. O., Küstrin, in Schlesien, in Sachsen und im Elsass) gegen 5931 t Stärkezuckersyrup und 8135 t Stärkezucker. Der Preis betrug 1877/78 für die Tonne Stärkezucker 326—336 ℳ.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Stärkezucker, Kartoffelzucker, Traubenzucker, Dextrose (weil er die Polarisationsebene nach rechts dreht), Krümelzucker, Glucose. Der Traubenzucker des Handels ist selten ganz weiss, gewöhnlich gefärbt. Er kommt in fester, niemals vollkommen dextrinfreier Form und als Syrup in den Handel; in diesem Falle entweder dextrinfrei oder dextrinhaltig.

Beschaffenheit und Verwendung. Die Zusammensetzung ist eine sehr schwankende. Neubauer fand: Vergährbaren Zucker 61,08 Proc., unvergährbare Stoffe 20,88 Proc., Wasser 18,04 Proc. [E. Schmid fand 70 Proc. Zucker, andere wiederum andere Zahlen.]

Der Traubenzucker $C_6H_{12}O_6 . H_2O$, bildet in reinem Zustande weisse oder poröse, warzige (blumenkohlartige) Conglomerate. Er wird durch concentrirte Schwefelsäure gelöst und bildet mit ihr eine Sulfosäure, die mit Calcium und Baryum lösliche Salze liefert. Mit Alkalien und alkalischen Erden geht er sehr wenigbeständige Verbindungen ein. (Auf der Verbindung mit Kupferhydroxyd beruht die Verwendung der Fehling'schen Kupferlösung.) Er ist unmittelbar gährungsfähig. — Der Traubenzucker geht mit Natrium-

chlorid eine Verbindung ein (Chlornatrium-Glucose). Diese soll zur Conservirung von Fleisch, Butter, Milch, Wein, Bier, Gemüse u. s. w. dienen. Sie wird direkt aus Traubenzucker, Kochsalz und Wasser gebildet und besteht nach Liebig aus Na Cl. $2C_6H_{12}O_6$. 1,5 H_2O.

Traubenzuckersorten. 1) *Traubenzucker*, a) in fester krystallinischer Gestalt; er enthalt 10—12 Proc. Wasser, wasserfrei 95—98 Proc. Zucker und wird hauptsachlich zum Gallisiren und Petiotisiren des Weines verwandt. b) in gekörntem Zustande. In dieser Gestalt dient er besonders zum Verfälschen des Rohrzuckers. c) Kisten- oder Blockzucker, derselbe unterscheidet sich vom unreinen Traubenzucker nur durch seine Form. — Anstatt den Zucker in Kisten verpackt in den Handel zu bringen, wird er neuerdings geraspelt und dann in Sacke verpackt (Säcke sind erheblich billiger als Kisten, lassen sich wieder gebrauchen, der Transport in ihnen ist billiger). — 2) *Syrup*, a) Starkesyrup (dextrinfrei), derselbe enthalt 30 Proc. Wasser, der wasserfreie Rückstand enthalt 85—90 Proc. Zucker; er dient zur Honigkuchen- und Zuckerbackerei, als Zusatz zu Zuckersyrup und zum Honig und als Surrogat des Braumalzes. b) Sirop impondérable (dextrinhaltig); er ist hochst concentrirt und so zähflussig, dass die Saccharometerspindel nicht mehr in ihm untersinkt (daher „unwagbarer Syrup"). Gehalt an Wasser 11 Proc., an Trockensubstanz 89 Proc., dann 42 Proc. Zucker und 58 Proc. Dextrin. Dieser Syrup dient zum Einmachen von Fruchten und zur Darstellung von Zuckercouleur, ferner findet er in der Bonbonfabrikation, wo er das Krystallisiren der Bonbonmasse verhindert, sowie in der Mostrich- und Tabakfabrikation Anwendung.

Abfall. Gyps (Schlamm), zum Düngen benutzt.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Kartoffelstärke (s. diese.) Traubenzuckerhaltige Früchte, Honig, ferner Cellulose, ganze Kartoffeln oder auch Kartoffelpülpe s. Kartoffelstarke, Getreide, Reis, Mais und Rohrzucker lassen sich theoretisch wohl, nicht aber technisch gewinnbringend verarbeiten.

Hülfsrohstoff. Schwefelsäure, Knochenkohle.

Fabrikation. Uebersicht. *Allgemeines.* Traubenzucker lässt sich darstellen durch Kochen von in Wasser aufgeschlämmter Stärke (Stärkemilch) mit Schwefelsäure oder durch Behandlung der Stärke bei der Verzuckerungstemperatur mit Diastase (Malzaufguss). Auch Kleber, Mund- und Bauchspeichel, Darmsaft, Blutserum, Nierensubstanz, Galle vermögen diese Umwandlung zu bewirken, sind aber technisch nicht verwendbar. Ueber die Theorie des Vorgangs s. Verzuckerungsprocess. — Reiner, fester, harter, krystallinischer Stärkezucker lässt sich allein mittelst des Schwefelsäureverfahrens darstellen, und nur durch lange anhaltendes Kochen. Im andern Falle gewinnt man nur eine weiche, zähe und an der Luft feucht werdende Masse. Aus einer solchen scheidet sich (vermöge des höheren Dextringehaltes) kein fester Stärkezucker aus. Syrup, wel-

cher mittelst Malz allein bereitet ist, enthält stets beträchtliche Mengen von Dextrin. — Im Grossbetriebe wird der Stärkezucker jetzt fast ausschliesslich mit Schwefelsäure, welcher man zur Beschleunigung des Verzuckerungsprocesses etwas Salpetersäure zusetzt, hergestellt. Der Vorgang lässt sich durch die Alkoholprobe verfolgen. Dextrin wird durch Alkohol gefällt, so lange demnach durch Alkoholzusatz noch eine Trübung erzeugt wird, ist noch Dextrin vorhanden.

Betrieb. A. *Die Darstellung von Syrup* zerfällt in folgende Abschnitte: 1) Das Kochen der Stärke mit schwefelsäurehaltigem Wasser und zwar entweder a) in offnen, oder b) in dampfdicht verschlossenen Gefässen, unter Druck; 2) das Beseitigen der Schwefelsäure aus der Zuckerlösung durch Kreide und die Entfernung des dabei entstehenden Calciumsulfats aus der Zuckerflüssigkeit entweder a) durch Absetzenlassen, oder b) durch Filtriren (Filterpressen). Daran schliesst sich 3) das Eindampfen. Dieses wird behufs besserer Abscheidung des noch gelösten Calciumsulfats in zwei Abschnitten ausgeführt. Es geschieht entweder a) in flachen Pfannen auf freiem Feuer (nur noch selten), oder b) im Vacuum, oder c) durch Herabfliessenlassen aus einem eigenthümlichen Röhrensysteme (neu und noch geheim gehalten). Der mit diesem Apparat erzielte Syrup soll sehr „blank" (farblos) und frei von Gyps sein. 4) Das Reinigen des Syrups hat den Zweck, denselben vollständig „blank" zu machen und seinen Geschmack zu verfeinern. (Es geschieht nicht, wenn man das Präparat zum Versetzen von indischem Syrup verwenden will.) Das Reinigen wird entweder a) (am richtigsten) mittelst Knochenkohle oder Knochenkohle und Blut, oder b) (neuerdings) mit schwefliger Säure ausgeführt.

B. *Zur Darstellung von festem Zucker* concentrirt man den Syrup und lässt ihn krystallisiren.

Ausführung. A. *Darstellung von Syrup.* 1) *Das Kochen* geschieht meistens in hölzernen Gefässen durch direkt eingeleiteten Wasserdampf. In den neuen Kochfässern liegt eine kupferne Spirale oder ein Schlangenrohr, durch welches der Dampf strömt. Die Masse gelangt so, ohne verdünnt zu werden, zum Kochen. Man spart an Heizmaterial, weil man nachher um 5 Grad stärkeren Saft zu concentriren hat. Betrieb. Die erforderliche Menge Wasser (auf 100 kg lufttrockne Kartoffelstärke 150 bis 200 kg Wasser) wird eingefüllt und zum Sieden erhitzt, darauf setzt man die zuvor mit etwa der dreifachen Menge Wasser verdünnte Schwefelsäure (2 kg) hinzu und lässt nun zu der siedenden Flüssigkeit das mit lauwarmem Wasser zu einer Milch angerührte Stärkemehl nach und nach einfliessen und kocht, bis die beabsichtigte Umwandlung erreicht ist. — Nach A. Hoffmann wird Stärke oder geschrotener Weizen in einen wasserdicht verschliessbaren hölzernen Maischbottich gebracht, siedendes Wasser und Schwefelsäure zugesetzt, 4 bis 5 Stunden lang unter Umrühren Dampf zugeleitet, die Zuckerlösung dann abgelassen, geklärt und eingedampft. — Maubré ver-

fährt ähnlich, wendet aber höheren Druck an und eine Temperatur von 160° C. Er entfernt durch letztere die sich bildenden flüchtigen Oele, welche dem Stärkezucker einen unangenehmen Beigeschmack verleihen sollen.

2) *Zum Beseitigen der Schwefelsäure* (Neutralisiren) wird die Flüssigkeit jetzt entweder im Kochgefässe selbst oder (meistens) in eigenen Neutralisirfässern mit kleinen Mengen möglichst fein gesiebter Kreide bis zur Neutralisation versetzt. Man verwendet keine Kalkmilch (an Stelle des Karbonats), weil die Zuckerflüssigkeit dabei mit überschüssigem Kalk in Berührung käme und dadurch braune Zersetzungsprodukte des Zuckers, welche die Flüssigkeit färben und ihr einen bittern caramelartigen Geschmack ertheilen würden, entständen. Anthon ersetzt, um ein möglichst weisses Produkt zu erlangen, einen Theil der Kreide durch Calciumsulfit. — Nach dem Neutralisiren lässt man die Flüssigkeit in das Absetzgefäss, in welchem sich das Calciumsulfat (mit Ausnahme des gelösten) nach 12—24 Stunden abgelagert hat, so dass die Zuckerlösung abgezapft werden kann. Der Bodensatz wird, um die von ihm aufgesogen gehaltenen Zuckermengen zu gewinnen, (bei Kleinbetrieb) in Fässern mit Siebboden, oder in Taylor'schen oder Beutelfiltern, oder (bei Grossbetrieb) in Filterpressen entsaftet.

3) *Das Eindampfen* wird zunächst meist bis auf 20—30° B. getrieben. Dann kommt der Saft in aufrechtstehende Fässer mit Hähnen oder Zapfen, um nach einigen Tagen der Ruhe vom ausgeschiedenen Gyps getrennt und zur gewünschten Concentration verkocht zu werden. Man lässt dann erkalten und zieht den Syrup vom abermals ausgeschiedenen Gyps ab. — Der in Küstrin seit Kurzem in Gebrauch befindliche neue Abdampfapparat (siehe Uebersicht) besteht vermuthlich aus einem Systeme von übereinanderliegenden Röhren, welche mit Retourdampf geheizt werden. Ganz dünner Saft tröpfelt auf die Oberfläche der obersten Röhre und kommt bei richtiger Regelung des Zuflusses in der gewünschten Stärke und sehr schöner Beschaffenheit unten an. Der Gyps setzt sich an den Röhren ab und muss daher von Zeit zu Zeit beseitigt werden. Mitunter lässt man den Saft noch ein zweites Mal an dem Röhrensysteme hinabfliessen.

4) Zum weiteren *Reinigen* des (vom Gyps bereits befreiten) Syrups (32° B.) durch Filtration durch Knochenkohle wird derselbe zuvor wieder erhitzt. Man kocht ihn auch wohl mit gepulverter Kohle und Blut und filtrirt darauf durch ein wollenes Tuch, gerade wie in der Rohrzuckerfabrikation. — Die Benutzung der schwefeligen Säure (Krötke) geschieht in der Weise, dass zu der im Neutralisirbottich zu belassenden Masse zunächst die nöthige Menge Knochenkohle und dann unter Umrühren die schwefelige Säure zugesetzt wird. (Auf 1000 kg nasse Stärke verwendet man 5 kg schwefelige Säure von der Stärke, dass sie an der Syrupswage $3\frac{1}{2}$ bis 4° zeigt.) Die Säure wird nach ihrer Einwirkung mit Sodalösung wieder abgestumpft.

B. *Darstellung von festem Stärkezucker.* Um diesen zu erzielen, verwendet man beim Kochen die doppelte Menge Schwefel-

saure und lässt den hinreichend filtrirten und auf 40 bis 42° B concentrirten Syrup in hölzernen Gefässen oder irdenen Schalen in massig warmen Lokalen krystallisiren.

Anhang. Zur Herstellung des von Fouchard eingeführten *gekörnten Stärkezuckers* wird der auf 30° B. (im Winter 28° B.) concentrirte Saft in offne Fässer gebracht, deren Boden siebartig durchlöchert sind. Diese Oeffnungen hält man während der Krystallisation mit kleinen Holzpflocken verschlossen. Nach 10–12 Tagen beginnt die Ausscheidung. Ist der Syrup etwa zu $^2/_3$ mit Krystallen erfüllt, so öffnet man die Löcher im Boden der Fässer und lässt den flüssig gebliebenen Theil (Melasse) abfliessen. Nach dem Abtropfen wird der Zucker auf Gypsplatten bei 22—25° C. getrocknet und dann gesiebt. — Die Herstellung des *Kisten- oder Blockzuckers* (Krotke) beruht auf der Bildung kleiner Krystalle, die ineinander wachsen. Nachdem die Ausscheidung der Krystalle in dem auf oben beschriebene Weise, aber unter Anwendung von mehr Säure, gewonnenen Syrupe begonnen hat [sie wird oft durch Zusatz von Farin-Zucker befördert], rührt man die Masse alle 2 Stunden durch. Sie hat nach 2 Tagen die Beschaffenheit des körnigen Honigs erlangt und wird nun in mit Papier ausgelegte Kistchen gegossen, in denen der Zucker bald ganz erstarrt.

Aufsicht. Rohstoff. S. Kartoffelstärke. — **Erzeugniss.** Zur Feststellung des Gehaltes an reinem Traubenzucker im *Stärkezucker* bedient man sich bei Untersuchungen der bekannten chemischen (Fehling'sche Lösung u. s. w.), im Betriebe wohl häufig auch physikalischer Methoden. Diese stützen sich entweder auf das optische Verhalten des Traubenzuckers (Polarisiren) oder auf das specifische Gewicht einer Traubenzuckerlösung (Anthon). Die Polarisation giebt am wenigsten zuverlässige Resultate, da man es im käuflichen Stärkezucker mit einem Gemenge von mehreren, die Polarisationsebene drehenden Stoffen zu thun hat. Im Betriebe wird daher stets aräometrisch verfahren. Man ermittelt, wie viel Gramm einer bei 15° gesättigten Zuckerlösung erforderlich sind, um in einer Messflasche den Raum von $^1/_{10}$ Liter anzufüllen. Die Anzahl der Gramme durch 100 dividirt giebt das spec. Gewicht. Anthon hat eine Tabelle entworfen, welche für Stärkezucker mit 55–100 Proc. Traubenzucker die specifischen Gewichte einer gesättigten Lösung ergiebt. Auf einen Gehalt an Dextrin prüft man mit Alkohol.

Zuckercouleur.

Allgemeines. Zuckercouleur wird meistens in den Stärkezuckerfabriken dargestellt; im Jahre 1874 gewann man in 60 deutschen Fabriken 1 650 000 kg.

Erzeugniss. Zuckercouleur, Couleur, eine koncentrirte Lösung von gebrauntem Zucker (Caramel) in Wasser.

Dieselbe dient zum Färben verschiedener Flüssigkeiten. Je nach ihrer Verwendung unterscheidet man 1) Spirituosen- oder Rumcouleur (dextrinfrei); dieselbe dient zum Färben von Branntwein (Rum, Arac), Liqueuren u. s. w.; 2) Biercouleur (dextrinhaltig); dieselbe dient zum Färben der Biere, Weine, Essige, Bratensaucen und selbst des Kaffees; sie ist in Spiritus ihres Dextringehaltes wegen unlöslich („steht nicht" in Spiritus).

Rohstoff. Stärkezucker, bezw. Syrup. [Früher wurde indischer Zucker verwandt.]

Fabrikation. Uebersicht. Caramel entsteht (neben anderen Produkten) durch Erhitzung von Zucker auf 190 bis 220° C. — Ist die Couleur nur schwach gebrannt, so „steht sie" in höherprocentigem Spiritus, färbt aber schwächer; brennt man den Zucker kräftiger, so färbt sie zwar weit besser, würde aber nur in Spiritus von 75 Proc. blank und klar bleiben. [Daher kommen zwei Sorten von Rum- oder Spirituosen-Couleur in den Handel, solche die in 75procentigem, und solche die in 80procentigem Spiritus blank und klar bleiben.] — Im Betriebe wird die beim Brennen des Zuckers sich bildende Säure, zur Darstellung von Rum- oder Spirituosencouleur zuweilen mit Soda, zur Darstellung von Biercouleur mit Ammoncarbonat abgestumpft; dann kocht man so lange, bis eine herausgenommene, in Wasser getröpfelte Probe sofort wieder emporsteigt, zischt und zu glasharten, nicht süss, sondern bitter ätzend schmeckenden Tropfen erstarrt. [Die Darstellung der Rum- oder Spirituosencouleur ist weit schwieriger als die der Biercouleur, weil erstere leichter verbrennt.] Dann wird die zum Lösen erforderliche Menge heissen Wassers zugesetzt.

Ausführung. Zum Kochen bezw. Schmelzen dienen schmiedeeiserne Kessel, die mit einem Rührwerk versehen sind.

Aufsicht. Zur Prüfung der Güte der Zuckercouleur benutzt man ihr Verhalten gegen starken Spiritus (s. o.).

X. Zucker.*)

Allgemeines.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Zucker. **Rohrzucker.** Saccharose, $C_{12}H_{12}O_{11}$.

Zuckersorten. Je nachdem der Zucker Roh- oder Enderzeugniss ist, heisst er Rohzucker oder Raffinade, je nachdem der erstere aus Rüben oder aus Zuckerrohr genommen wurde, Rübenzucker oder Colonialzucker. Man unterscheidet sowohl bei Rohzucker, wie bei Raffinade zwischen Brod- und Krystallzucker [Krystallzucker ist selten Produkt der Raffinerieen]; der erstere hat die Form von zusammenhängenden grösseren Stücken, der letztere besteht aus losen Krystallen. — Der Krystallzucker der Rüben-Rohzuckerfabriken kommt in den Handel entweder a) als Krystallzucker (im engeren Sinne), oder b) als Kornzucker (weniger reiner Krystallzucker), oder [selten noch] c) als Ablaufzucker (geringste Sorte; der Name rührt daher, dass dieser Zucker durch Ablaufenlassen des Syrups von den festen Zuckerkrystallen in den Formen gewonnen wurde). Hierzu kommen d) die verschiedenen s. g. Nachprodukte (s. u.); in Brodform kommt der Rohzucker nur noch vereinzelt in den Handel. — Von den gemahlenen Colonial- (Roh-) Zuckern heisst das bessere Produkt Farin, das geringere Molasse und Moscovade. Raffinade in gross ausgebildeten Krystallen heisst Kandis. Von den gemahlenen Zuckern der Raffinerie heissen die

*) Ausf. in den bzgl. Lehrbüchern von Stohmann und von Stammer, in Scheibler's Aufsatz in Hofmann's Bericht u. s. w. — Verf. ist namentlich Hrn. Dr. Jena (Director der Zuckerfabrik Prosigk b. Cothen) f. gef. Auskunft u. s. w. sehr verpflichtet.

besseren Produkte gemahlener Melis, geringwerthigeren blonder, brauner, dunkler Farin. Eine Raffinade, welche unmittelbar aus dem Rohstoffe, also mit Umgehung der Rohzuckerarbeit dargestellt wurde, heisst Melis (Saftmelis) und kommt in Gestalt von Würfeln (Würfelzucker) oder von unregelmässigen Stückchen (Pilézucker) in den Handel. [Mit dem Namen Melis bezeichnet man auch geringere Raffinade-Sorten; überhaupt sind in der Zuckerfabrikation die verschiedenen Benennungen nicht aller Orten in Uebereinstimmung s. a. S. 253.]

Zusammensetzung und Beschaffenheit (s. a. die verschiedenen Zuckerarten in den einzelnen Capiteln). Der Rohzucker des Handels, sowohl der Colonialzucker wie der aus Rüben ist nie rein, sondern enthalt wechselnde Mengen von Feuchtigkeit, von färbenden, gummi- und eiweissartigen Stoffen, Reste von Zellgewebe, Sand oder erdige Theile, lösliche Salze; ferner, (besonders der Colonialzucker) gewisse Sauren, welche durch Zersetzung des Zuckers entstanden sind; der Rübenzucker enthält besonders Zuckerkalk. Der Rubenzucker enthalt sehr geringe Mengen von veranderter Saccharose, Invertzucker („Glycose incrystallisable" der Franzosen), oft ist er ganz frei davon; der Colonialzucker enthalt stets wechselnde, oft sehr bedeutende Mengen von Invertzucker.

Für die Fabrikation wichtige Eigenschaften des Rohrzuckers. Saccharose wird in wassriger Lösung durch hohe Temperatur (schon beim Sieden) theilweise zersetzt. Weit beständiger ist sie in Verbindung mit Metalloxyden: Alkali, Erden, Blei u. s. w., die man daher bei der Gewinnung erzeugt. Blei kann hiefür seiner Giftigkeit wegen nicht in Frage kommen. Am bequemsten für die Fabrikation ist der Billigkeit wegen und weil er sich leicht (durch Kohlendioxyd) wieder vom Zucker trennen lasst, der Kalk. Saccharose bildet in der Kalte eine Verbindung mit 1 Mol. Calciumoxyd (in Wasser loslich), in der Warme mit 3 Molekülen (in Wasser unlöslich); Saccharose vereinigt sich auch mit Kochsalz zu einer sehr löslichen Verbindung, aus der sich der Zucker nur sehr schwer abscheiden lasst. [Rüben, welche auf mit Salzwasser getranktem Boden gewachsen sind, eignen sich aus diesem Grunde nicht für die Fabrikation (eine Fabrik in der Nahe des Meeres musste deshalb eingehen)]. Durch Saure wird die Saccharose bekanntlich invertirt und verliert dadurch ihr Krystallisationsvermögen. Daher muss die Gegenwart von Saure angstlich bei der Fabrikation vermieden werden.

Verwendung. Der Rohzucker geht meist in die Raffinerien, seltener (der Krystallzucker [im engeren Sinne] der Rohzuckerfabriken) unmittelbar in den Verbrauch, ein grosser Theil des letzteren dient zum Versüssen des Weins. — Die Raffinade dient als allgemeines Versussungsmittel.

Nebenerzeugniss. *Rohzuckerarbeit.* 1) Syrup (Melasse), die letzte Mutterlauge vom Zuckersafte, aus der sich vor-

theilhaft kein fester (starrer) Zucker mehr abscheiden lässt. Der aus Zuckerrohr gewonnene Syrup wird zum Theil als direktes Versüssungsmittel benutzt, der bei der Rübenzuckerraffinirung abfallende ist dazu zu unrein (schmeckt schlecht). Um denselben zum Genuss tauglich zu machen, wird er (nach geheim gehaltenem Verfahren) in den Syrupsraffinerien gereinigt. Der gereinigte Syrup wird entweder mit Colonialsyrup vermischt, oder geht direkt für die ärmeren Volksklassen (derselbe ist billiger) in den Handel. — Die weitaus grösste Menge Syrup verarbeitete man bis vor kurzem fast allgemein auf Spiritus (Spiritus aus Zuckerrohrmelasse: Rum) und den Rückstand davon (die Schlämpe) auf Potasche und andere Alkalisalze. Gegenwärtig wird (in etwa dem fünften Theile der deutschen Fabriken) die grösste Menge des in der Melasse enthaltenen Zuckers noch als solcher aus derselben abgeschieden; der dabei bleibende Abfall bildet zum Theil wieder (geringwerthige) Melasse, er wird auf Spiritus verarbeitet, zum Theil besteht er aus Laugen (enthaltend die fremden Nicht-Zuckerstoffe, Salze u. s. w.), diese werden als Dungmittel verwandt. — 2) Die Abfälle von der Verarbeitung; aus Zuckerrohr: Stroh, Bagasse genannt, dient als Brennstoff, aus Rüben: ausgelaugte (erschöpfte) Rübenmasse (Mark, Schnitzel, Presslinge) werden verfüttert; ferner unwirksam gewordene Hülfstoffe: erschöpfte Knochenkohle, entzuckerter Scheideschlamm u. s. w. dient als Düngstoff.

Raffinerie. Neben unwirksam gewordenen Hülfsstoffen (erschöpfter Knochenkohle u. s. w.) Syrup. Derselbe geht in den allgemeinen Verbrauch.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Saccharosereiche Pflanzen: die Zuckerrübe (in den mittleren Klimaten gebaut und verarbeitet), das Zuckerrohr (in den wärmeren Klimaten). Von geringerer Bedeutung sind die Palme (Rohstoff in Indien), der Ahorn (in Nordamerika), die Zuckerhirse (in China).

Hülfsrohstoffe. Kalk, Kohlendioxyd, Knochenkohle zum Reinigen der Zuckersäfte u. s. w.

Fabrikation. Uebersicht. Die Fabrikation zerfällt in zwei Abschnitte, in die Darstellung von Rohzucker und in die Raffinirung des letzteren. Mitunter (vielfach in Deutschland) werden beide Verfahren verknüpft und verflochten (Melisarbeit).

Rohzuckerfabrikation. Der in den Pflanzen enthaltene Saft, eine verdünnte Lösung von Rohrzucker und anderen Stoffen (Nichtzucker), wird 1) von den Pflanzentheilen durch Auspressen, Ausschleudern, Auslaugen oder durch Diffusion abgeschieden. Darauf sucht man 2) die den Saft verunreinigenden und die Krystallisation des

Zuckers erschwerenden Bestandtheile (Nichtzucker), möglichst zu entfernen. Dies geschieht durch Behandlung des Saftes mit Kalk, und darauf mit Kohlendioxyd, alsdann mit Knochenkohle. Der gereinigte Saft wird 3) eingekocht (im Vacuum) und 4) krystallisiren gelassen. Man scheidet 5) die Krystalle ab und reinigt sie eventuell durch Decken.

Raffinirung. Dieselbe besteht im Umkrystallisiren des Rohzuckers, unter Zusatz von Stoffen, welche die Verunreinigungen beseitigen (Klären): Kalk, Knochenkohle, Blut u. drgl.

Das Erzeugniss sowohl der Rohzucker- wie der Raffinadearbeit kann in Gestalt einer zusammenhängenden Masse (Brodzucker, von den Rohzuckerfabriken jetzt verlassene Form), oder grosser Krystalle (Kandiszucker), oder loser Krystalle (Krystallzucker und Kornzucker der Rohzuckerfabriken) auftreten. Melis (direkt aus dem Rohstoff gewonnene Raffinade) kann nur aus bestem Rohstoff (Dicksaften) und bei sehr sorgfältiger Reinigung des Saftes gewonnen werden.

Beurtheilung und Verbreitung der Verfahren. In Frankreich, Russland, Belgien wird fast aller Saft zunächst auf Rohzucker als Handelswaare verarbeitet, und die Raffinerie bildet eine getrennte Fabrikation. In Deutschland und Oesterreich hat dagegen die Melisfabrikation eine weitaus grössere Bedeutung erlangt; sie liefert zwar ein weniger schönes, aber ein wirthschaftlich vortheilhafteres Produkt. In diesen Fabriken ist die Darstellung von Broden fast überall aufgegeben worden, obwohl wirthschaftlich und theoretisch richtig hat sich das Verfahren in der Praxis nicht bewährt; die Fabriken bringen deshalb ihr Melisprodukt als gemahlene Waare in den Handel, in neuester Zeit in Form von Würfeln (Würfelzucker). In Oesterreich (ebenso in Italien) kommt Melis in unregelmässigen, gebrochenen, kleinern Stücken in den Handel und wird Pilé-Zucker genannt. Krystallzucker ging in Deutschland bis vor kurzem nicht in den unmittelbaren Verbrauch, sondern wurde nur für die Raffinerien zur Bereitung reinster Dicksäfte (Klarsel) zum Decken der Brode (Deckklarsel) und zur Fabrikation von Kandis dargestellt. In Frankreich ist die Krystallzuckerfabrikation in Folge der Anforderungen der Raffinerien, im Vereine mit den Steuergesetzen, sowie des Nichtvorhandenseins der Melisfabrikation sehr verbreitet. In England geht der Krystallzucker der Raffinerien direkt in den Consum über und wird dort Krystallfarin genannt. Kandis wurde früher meist aus Zuckerrohr-Rohzucker gewonnen. Auch der Rübenrohzucker wird jetzt zur Kandisfabrikation benutzt, die Krystallzucker (im engern Sinne) liefern ohne weitere Filtration sehr schöne weisse Kandissorten, während die Kornzucker je nach Qualität und Bearbeitung helle, gelbe und dunkle Kandissorten liefern.

Aufsicht. Allgemeines. Die Werthermittelung des Rohstoffs, der Erzeugnisse und die Ueberwachung des Betriebs geschieht allgemein durch aräometrische und polarimetrische Zuckerbestimmungen. Beide (die erste noch mehr als die zweite) genügen der vom Betriebe stets gestellten Anforderung, leicht und rasch ausführbar zu sein. Bei beiden wird aber die Richtigkeit des Ergebnisses und dadurch die allgemeine Anwendbarkeit beschränkt durch den Einfluss, welchen fremde (Nichzucker-) Stoffe bei der Bestimmung ausüben. Daher erklärt sich das neuerdings besonders hervorgetretene Bestreben, die die Polarisation beeinflussenden Fehlerquellen zu beseitigen.

Die *aräometrischen (saccharometrischen) Bestimmungen* werden meist mit dem für die Zuckerindustrie von Balling angefertigten und von Brix verbesserten Saccharometer vorgenommen. Man liest an demselben gleich Procente ab.

Die *polarimetrische Bestimmung* beruht auf der Ablenkung, Drehung des polarisirten Lichtstrahles durch Zuckerlösungen; und zwar ist die Grosse des Drehungswinkels proportional der Concentration und der Dicke der Flüssigkeitsschicht. Durch Versuche hat man genau ermittelt, dass 30 g ganz reiner krystallisirter Saccharose, in so viel destillirtem Wasser gelost, dass die Flüssigkeit 100 ccm beträgt, und bei einer Dicke der von dem Lichtstrahl durchdrungenen Schicht von 200 mm einem Drehungswinkel von 40° nach rechts entspricht. In diesem Falle erscheint (beim Instrumente von Mitscherlich) die eine Hälfte des Kreises violett-roth, die andere blau. 1 g Zucker, in 100 ccm Lösung, bewirkt sonach eine Rechtsdrehung von $\frac{40^0}{30^0} = 1{,}333^0$ (am Instrumente von Mitscherlich).*) — Der ursprünglich benutzte Mitscherlich'sche Apparat ist gegenwärtig fast allgemein verdrängt durch den von Soleil, und zwar namentlich denjenigen mit der Verbesserung von Ventzke. Der Apparat ist mit einem sogenannten Compensator, einem Paar von gegen einander verschiebbaren Keilchen aus Bergkrystall versehen. Man kann durch eine geeignete Vorrichtung die beiden Keile einander nahern und von einander entfernen, und dadurch eine dickere oder weniger dicke Bergkrystallplatte erzeugen, welche ihrer Dicke proportional den Lichtstrahl dreht. — In neuerer Zeit hat auch das sog. Polaristrobometer von Wild wegen seiner bequemen Handhabung und grosseren Genauigkeit gegenüber den älteren Instrumenten allgemeinen Anklang gefunden. Dasselbe besteht aus einem Polariskop am Ocularende und einem Nikol'schen Prisma am Objectivende. Zwischen beide wird die Röhre mit der zu untersuchenden Flussigkeit eingelegt.

Erzeugniss. Der *Zuckergehalt* wird saccharometrisch

*) Hinsichtlich des Wesens der Polarisation und der Polariskope muss auf die physikalischen Lehrbücher verwiesen werden.

und polarimetrisch ermittelt (s. o.). — *Verunreinigungen* durch Invertzucker (Dextrose und Laevulose) lassen sich mit Hülfe der Fehling'schen oder Knapp'schen (Quecksilbercyanid) Probe feststellen. — Der *Aschengehalt* des Rohzuckers wird (nach Scheibler) dadurch ermittelt, dass man die Probe (etwa 2 g) im Platintiegel mit 5—6 Tropfen conc. Schwefelsaure befeuchtet, in einer Platinmuschel bis zum Weiss- oder Rothlichweiss werden (die Farbung rührt von Essig her) schwach glüht und vom Gewicht $^1/_{10}$ (für die zugesetzte Schwefelsaure) in Abzug bringt. — Péligot verfährt bei der *Zuckeranalyse* folgendermassen: 1) Zur *Wasserbestimmung* werden 10 g Zucker zerrieben und bei 110° getrocknet bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. 2) Zur Bestimmung von *organischen* (Zellsubstanz) *und anorganischen unlöslichen Stoffen* (Sand u. s. w.) wird eine gewogene Zuckermenge in Wasser gelöst, durch ein abgewogenes Filter filtrirt, den Ruckstand wascht man aus, trocknet und wagt ihn darauf. 3) Die *eiweiss- oder gummiartigen und färbenden Stoffe* werden mit einer Lösung von Bleiessig gefallt, der Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen, sodann erhitzt man ihn in einem Schalchen und wägt wieder, wodurch man den Gehalt an s. g. organischen Stoffen erfahrt. 4) Der Gehalt an *mineralischen Salzen* (Asche) wird ermittelt durch Einäschern von 5 bis 10 g Zucker auf einer reinen Platte in einer Muffel, wobei anfangs gelinde und erst zuletzt starke Hitze zu geben ist. — Die Ergebnisse der obigen vier Bestimmungen werden auf die gleiche Zuckermenge bezogen und zusammengezahlt. Das, was am Gewichte des angewandten Zuckers fehlt, giebt den Gehalt an reinem Zucker (wobei freilich der nicht krystallisirbare Zucker noch nicht bestimmt ist).

Rohrzucker aus Zuckerrohr lässt sich von dem aus Runkelrüben durch den charakteristischen Geruch des ersteren, ausserdem folgendermaassen *unterscheiden:* Indigschwefelsaures Kalium (Indigcarmin) entfärbt sich mit concentrirten Lösungen von Rübenzucker erwärmt bei einer Temperatur, bei welcher dieser noch nicht die zum Erstarren nöthige Consistenz hat. Mit Rohrzuckerlösung dagegen erträgt dasselbe die hierzu erforderliche Temperatur ganz leicht. Wahrscheinlich beruht dieses Verhalten auf einem Gehalte des Rübenzuckers an salpetersauren Salzen, die sich in dieser Temperatur zu zersetzen anfangen.

Rohstoff und **Betrieb.** (s. Erzeugniss.) Es handelt sich hier stets um den *Zuckergehalt*, der saccharometrisch und polarimetrisch festgestellt wird. Für letzteren Fall bedarf man unabweislich klarer und farbloser Säfte. Diese werden durch Behandlung der gefärbten unklaren mit Bleiessig erzielt. — Der *Aschengehalt* des Saftes kann genau nur dadurch ermittelt werden, dass man den unvollkommen

verbrannten Rückstand mit heissem Wasser auslaugt, die von löslichen Salzen befreite Kohle zunächst für sich verascht, den wässrigen Auszug mit dieser Asche zur Trockne verdampft und dann glüht.

Rübenzucker.

Allgemeines. Geschichtliches und Wirthschaftliches. Durch die Entdeckung des krystallisirbaren Zuckers im Safte der Runkelrübe, welche im Jahre 1747 Apotheker Marggraf machte, wurde dem überseeischen Handel mit Zucker eine andere Richtung gegeben und Europa mehr und mehr von dem Bezuge dieses Erzeugnisses unabhängig. Auch den unbemittelten Volksklassen war von jetzt an dies wichtige Nahrungsmittel zugänglich gemacht und vor Allem empfing die Landwirthschaft eine mächtige Anregung. Marggraf's Endeckung blieb allerdings zunächst ohne praktische Folgen und erst im Jahre 1796 errichtete Franz Carl Achard, ein Schuler Marggraf's, die erste Zuckerfabrik zu Cunern in Schlesien. Indessen hatten Achard's Bestrebungen, sowie die von Hermbstadt, Lampadius, Koppy u. A. wegen zahlreicher technischer Schwierigkeiten und mangelhafter Arbeitsmethoden nur wenig Erfolg. Erst die durch Napoleon I. decretirte Continentalsperre, welche dem Colonialzucker die Häfen des Continents verschloss, beförderte die Entwickelung der Rubenzuckerfabrikation und liess in Deutschland und Frankreich zahlreiche Fabriken erstehen, die aber mit Napoleons Sturze fast alle wieder eingingen. Die Apparate waren noch zu mangelhaft und die Saftreinigung zu unvollkommen. Die fabrikmässige Gewinnung des Zuckers aus Rüben wurde erst dadurch gesichert, dass man die Knochenkohle im gekörnten Zustande benutzte, die gebrauchte Kohle auf leichte Weise „wiederzubeleben" lernte und zum Kochen Dampf und das Vacuum benutzte.

Statistisches. Frankreich zählte im Jahre 1828 bereits 103 Fabriken, in welchen ungefähr 3000 t Zucker producirt wurden. In Deutschland entwickelte sich die Rübenzuckerfabrikation erst wieder zu Ende der zwanziger und Anfang der dreissiger Jahre, um dann, namentlich vom Jahre 1840 ab, dauernde Fortschritte zu machen und zuletzt einen wahrhaft riesenhaften Aufschwung zu nehmen. Nach einer von F. O. Licht entworfenen Zusammenstellung über die Fortschritte der Rübenzuckerindustrie, welche die Jahre 1836—1874 umfasst, stieg die Zahl der Fabriken in diesem Zeitraume von 122 auf 337, die Produktion der einzelnen Fabrik erhob

sich durchschnittlich auf das 70fache, die Menge der verarbeiteten Rüben wuchs um mehr als das 140fache, die Produktion an Rohzucker um mehr als das 200fache. In der „Campagne“ (Betriebsdauer in einem Jahre) 1836—1837 waren zur Fabrikation von 1 kg Rohzucker erforderlich 18 kg Rüben. In der Campagne 1873—1874 gewann man 1 kg Rohzucker aus nur 12 kg Rüben. Die procentische Ausbeute an Zucker stieg von 1836—1874 von 5 auf 8 Proc. Der Gehalt der Pressrückstände an Zucker fiel von 8 auf 4 Proc. (Pressen vorausgesetzt.) Der Zuckerverbrauch wuchs in diesem Zeitraume für den Kopf der Bevölkerung auf das dreifache. Folgende Tabelle veranschaulicht nach Licht Produktion Einfuhr und Verbrauch von Zucker im deutschen Reiche während der vier letzten Campagnejahre.

Campagnejahre.	Zahl der im Betriebe gewesenen Zuckerfabriken.	Menge der verarbeiteten grünen Rüben. t	Menge des gewonnenen Rohzuckers. t	Einfuhr von Rohzucker. t	Summe von Produktion und Einfuhr. t	Ausfuhr von Rohzucker. t	Verbrauch. t	Verbrauch pro Kopf in kg.
73—74	337	3 528 763,85	291 040,65	29 710,15	320 750,80	22 846,60	297 904,20	7,00
74—75	333	2 756 745,10	256 412,35	28 446,50	284 858,85	12 012,50	272 846,35	6,50
75—76	332	4 161 284,15	358,048,20	21 324,45	349 372,65	57 391,00	321 981,65	7,65
76—77	318	3 550 036,70	289 422,65	12 935,45	302 358,10	62 195,00	240 163,10	5,65

Die *Bedeutung* des sich mehr und mehr ausbreitenden Rübenbaues *für die Landwirthschaft* ergiebt sich am besten aus der Thatsache, dass im Jahre 1876 in Deutschland 147 000 ha mit Rüben bebaut werden. Der Werth des dieser Fläche abgewonnenen Rohzuckers kann auf rund 180 Mill. ℳ veranschlagt werden, wozu aber noch der Werth der entfallenden Melasse mit etwa 6 Mill. ℳ gerechnet werden muss. Ausser diesen beiden Produkten, welche mit Ausnahme eines geringen Antheils Melasse in den Handel übergehen, verbleiben der Landwirthschaft noch Rübenrückstände und Abfälle als Viehfutter im ungefähren Werthe von etwa 16 Mill. ℳ und ausserdem kommen ihr bedeutende Mengen von Dünger zu Gute. Die Zuckerfabrikation als solche entnimmt dem Boden durch die Rübe vorwiegend nur s. g. Kohlenhydrate, wenig Stickstoffverbindungen. [Die in der Melasse angesammelten Alkalisalze werden der Landwirthschaft zurückgegeben oder gehen in andere Industrieen.] Der beträchtlichste Nutzen erwächst der Landwirthschaft indirekt; er entspringt aus den Anforderungen des Rübenbaues an die Bodenbearbeitung. Die Tiefkultur, die Benutzung der Drill-, Dibbel- und

Hackmaschinen, die verständige Anwendung künstlicher Düngemittel u. s. w. haben die Ertragsfähigkeit der Aecker ausserordentlich gesteigert, sodass trotz des sehr ausgedehnten Zuckerrübenbaues nicht weniger, sondern mehr Getreide den Aeckern abgenommen wird, dass die Butter- und Käsefabrikation nicht abgenommen hat und die Fleischproduktion fortwährend zunimmt (s. a. unter „Rohstoff"). — Wirthschaftlich am vortheilhaftesten ist daher die engste Verbindung der Landwirthschaft und der Zuckerfabrikation. Diese Erkenntniss bricht sich jetzt auch in Süddeutschland Bahn, wo bislang nur ein sehr bescheidener Theil der verarbeiteten Rüben von den Fabrikanten selbst gebaut wurde. Die Erkenntniss des engen Zusammenhanges zwischen der Selbstkultur der Zuckerrüben und der Höhe ihres Zuckergehaltes, das Problem, von einer gegebenen Ackerfläche ein Maximum an Zucker in Gestalt eines Minimums an Rüben zu erzielen, also der reine wirthschaftliche Egoismus fordert die Verbindung der Zuckerindustrie und der Rübenkultur. — Das Wachsen der Zuckerindustrie ist ferner wirthschaftlich dadurch bedeutsam, dass in immer weiteren Kreisen der Bevölkerung des platten Landes während der Wintermonate lohnende Beschäftigung und dadurch Verbesserung ihrer Lage gegeben wird. Dieser Vortheil wird allerdings durch das Bestreben, die Campagne der Rohzuckerfabriken auf 3 Monate abzukürzen, theilweise wieder aufgehoben.

Besteuerung. Der Zucker ist natürlich für die Zwecke des Staatshaushaltes in Anspruch genommen. In Deutschland hat man bei der Besteuerung des Zuckers von Anfang an den Gesichtspunkt im Auge behalten, die einheimische Zuckerindustrie zu schützen und zu heben. Darum legte man einen verhältnissmässig hohen Zoll auf fremden Zucker, bis die günstige Lage der heimischen Industrie die Auflage einer Produktionsabgabe erlaubte und zwar im steigenden Maasse mit der technisch-ökonomischen Entwickelung des Industriezweiges. Von jedem Centner (50 kg) verarbeiteten Rüben werden 80 ₰ Steuern bezahlt. Der Centner Rohzucker ist also, wenn man zu seiner Herstellung durchschnittlich 12 Centner Rüben rechnet, mit einer Steuer von 9 ℳ 60 ₰ belastet. Der Steuerbetrag im deutschen Reiche beziffert sich für das Jahr 1875—76 auf 66 580 546 ℳ, für das Jahr 1876—77 (der geringeren Ernte wegen) auf 56 800 570 ℳ. Die Besteuerung des Rohmaterials greift allerdings am wenigsten störend in die Technik der Industrie ein, hat aber die grosse Schattenseite, dass sie den Zuckergehalt der Rüben unberücksichtigt lässt. Süddeutschland*) wird durch diese Steuer viel härter betroffen wie Norddeutschland, deshalb sind die Interessen an einer Steuerreform hier und dort ganz verschieden. Am rationellsten scheint die Besteuerung des fertigen Fabrikates wie in Frankreich, nur erfordert dieser Steuermodus eine sehr genaue Controle und grosse Ausgaben für das nothwendige Beamtenpersonal. In vielen Fabrikantenkreisen ist man für die Erhebung der Steuer vom Safte eingenommen. Dies in Belgien gebräuchliche Verfahren besteht darin, den Saft

*) Die Zuckerrübe gedeiht am besten in der norddeutschen Ebene, die süddeutschen Zuckerrüben sind viel zuckerärmer.

(in grossen Maassgefässen) vor der Scheidung zu messen und zugleich das spec. Gewicht desselben aräometrisch festzustellen. — Die Steuer kann naturgemäss nur den Consum im Lande treffen wollen, darum ist für ausgeführten Zucker eine Rückvergütung der Steuer zu gewähren. Auch hierbei haben sich indess bedenkliche Erscheinungen herausgestellt. In Frankreich und Oesterreich haben die auf zu unbestimmter Grundlage gewährten Exportbonifikationen den eigenthümlichen Zustand herbeigeführt, dass es einzelne Zuckerfabrikanten durch die fortgeschrittene Technik möglich machen, weit mehr Rückvergütung vom Staate zu erzielen, als sie rechtmässig zu beanspruchen haben. — Auch auf den durchschnittlichen Zuckerconsum, obgleich derselbe durch Sitte und Gewohnheit mit bedingt ist, hat die Besteuerung Einfluss; in Frankreich z. B. stieg nach der Zuckersteuer-Erleichterung der Consum bedeutend. Dieser betrug im Jahre 1867 nach einer Schätzung der „Product Market Review" pro Kopf in Grossbritanien mit Einschluss seiner Colonien und in den Vereinigten Staaten 20,75 kg, in Frankreich, Italien, Spanien und Belgien 6,16 kg, in Deutschland, Oesterreich, Holland und Dänemark 3,66 kg (nach neueren Angaben betrug der Consum im deutschen Reiche in den drei Jahren 1874—1877 durchschnittlich pro Kopf jährlich 6,60 kg), in Russland, Griechenland und der Türkei 1,75 kg.

Erzeugniss, Haupterzeugniss. Rohzucker, unter Umständen auch Verbrauchszucker (Melis).

Rohzucker. Der Rohzucker kommt in kleinen, losen, meist durch Syrup an einander hängenden gelblich aussehenden Krystallen in den Handel. Man unterscheidet erste Produkte (direkt durch Schleudern der Füllmasse gewonnen, s. u.) und Nachprodukte (aus den Ablaufsyrupen gewonnen). Erste Produkte kommen in den Handel als Krystallzucker, Kornzucker und Ablaufzucker (s. allgem. Th. d. Abschn.). Die Krystallzucker sind durch Einwurf und Decken (s. Fabrikation) gewonnen und werden als Rohprodukt der Kandisfabriken und zum Versüssen des Weins benutzt. Das Haupt-Handelsprodukt ist der Kornzucker. Ablaufzucker, welcher aus Füllmasse durch Abtropfen, Ablaufenlassen des Syrups (aus der Hutform) gewonnen wird, kommt nur noch selten in den Handel.

Zusammensetzung: Krystallzucker enthält durchschnittlich 99 Proc. Zucker, 0,5 Proc. Wasser, 0,5 Proc. Nichtzucker (0,25 Proc. Asche, 0,25 Proc. organischen Nichtzucker), er ist nie frei von Invertzucker, enthält davon oft bis zu 0,3 Proc. Die Kornzucker bestehen (je nach der Güte) aus 94—98 Proc. Zucker, 1,2—1,6 Proc. Wasser, 1,7—3,2 Proc. Nichtzucker (0,8—1,5 Proc. Asche). Gute Sorten enthalten meist nur Spuren von Invertzucker, geringere oft grössere Mengen (bis 0,3 Proc.); Zucker mit einem Gehalte von 0,5 Proc. Invertzucker dürfte in Deutschland nicht mehr vorkommen. Ablaufzucker enthalten 92—94,5 Proc. Zucker, 1,8—2 Proc. Wasser, 3—5 Proc. Nichtzucker (1,5—2 Proc. Asche). — Die Nachprodukte, meist dunkel gefärbt, enthalten 88—93 Proc. Zucker, ungf. 2 Proc.

Wasser und 5,5—10 Proc. Nichtzucker; der Aschengehalt schwankt zwischen 2,2 und 3 Proc. Invertzucker ist ein nie fehlender Begleiter. [Die Osmosenachprodukte, s. w. u., haben einen geringeren Gehalt an Salzen als die gewöhnlichen Nachprodukte, aber mehr organischen Nichtzucker.]

Verbrauchszucker. „Saftmelis"; wenn aus sehr reinen Säften, „Einwurfmelis" oder kurz „Melis" genannt. Derselbe wird durch „Einwerfen" (s. u.) von Rohzucker in die „Füllmasse" erhalten und kommt entweder in der bekannten Brod-(Hut-)form (**Melis**) oder in gemahlener Form (mit Umgehung der Hutform), oder in Form von groben, unregelmässigen Stücken (Pilézucker) oder in kleinen quadratischen Würfeln (Würfelzucker) oder in grösseren Platten (Lange'sche Platten, besonders in den Rheingegenden) in den Handel. — Zusammensetzung: Melis in Hutform ist in der Regel fast reiner Zucker, der Gehalt an fremden Substanzen darf 0,1 Proc. nicht übersteigen; von Invertzucker sind nur Spuren vorhanden. Die gemahlenen Melissorten des Handels haben je nach Güte und Marke einen grösseren oder geringeren Gehalt an fremden Substanzen (oft bis 0,5 ja 1 Proc.); dasselbe gilt vom **Würfelzucker**, man trifft im Handel gute und geringwerthige Sorten.

Nebenerzeugniss. 1) Der entzuckerte ***Rübenrückstand:*** Presslinge (auch Schurpe genannt), bezw. Schnitzel (s. Fabrikation). Dieselben bilden ein sehr werthvolles Futter. Rückstände der hydraulischen Pressen enthalten in 100 Th. frischer (entsprechend 30 Th. trockener) Substanz: 2 Th. Proteinstoffe, 18 Th. stickstofffreie Extractstoffe (7—8 Proc. Zucker), 6 Th. reine Pflanzenfaser, 3,4 Th. Asche, 0,2 Th. Fett. Maercker fand als wesentlichste Bestandtheile der (durch Gährung der „frischen" erhaltenen) „sauren" Presslinge, 75,54 Proc. Wasser, 24,46 Proc. Trockensubstanz. Der Stickstoffgehalt in der Trockensubstanz betrug 1,227 Proc., (in der der frischen Presslinge 0,003 Proc.). — Die beim Schleuderverfahren gewonnenen Rückstände enthalten: 18,0 Proc. Trockensubstanz, 16,8 Proc. organische Substanz, 1,2 Proc. Asche, 1,0 Proc. Proteinsubstanzen, 2—2,5 Proc., Zucker, 12,2 stickstofffreie Extractstoffe, 3,6 Proc. Rohfaser Nährstoffverhältniss 1:12,2 Proc. — Rückstände der Schützenbach'schen Maceration: Maercker fand in sauren Rückständen (aus den Mieten) 83,9 Proc. Wasser und 16,1 Proc. Trockensubstanz. Der Stickstoffgehalt betrug in der Trockensubstanz 0,85 Proc., entsprechend einem Gehalt an Eiweissstoffen von 5,344 Proc. der Trockensubstanz, von 0,85 Proc. der wasserhaltigen Substanz; auf diese bezogen betrug der Zuckergehalt 0,4—055 Proc. — Die Rückstände von Walkhoff's Verfahren, von Hoppe'schen Filterpressen, vom doppelten Walzenpressverfahren (also mit Aufmaischung) gewonnen sind ähnlich den Rückständen der Maceration zusammengesetzt. — — Diffusionsrückstände. Dieselben enthalten frisch aus den Diffuseur entnommen 95—96 Proc. Wasser, abgepresst 90—94 Proc. Wasser. Maercker fand in frischen Schnitzeln 93,5 Proc. Wasser und 6,5 Proc. Trockensubstanz, in eingemieteten 91,8 Proc.

Wasser und 8,2 Trockensubstanz. Frische Schnitzel enthielten ferner: Eiweissstoffe 0,508 Proc., Fett 0,035 Proc., Pflanzenfaser 1,384 Proc., stickstofffreie Extractstoffe 3,66 Proc., Mineralstoffe 0,962 Proc. Eingekuhlte Schnitzel enthielten: Eiweissstoffe 0,700 Proc., Fett 0,030 Proc., Pflanzenfaser 1,697 Proc., stickstofffreie Extractstoffe 4,332 Proc., Mineralstoffe 1,431 Proc. In den eingekuhlten Schnitzeln wurde ferner Essigsaure, Milchsaure, Buttersäure und Alkohol nachgewiesen. Der Zuckergehalt der frischen Schnitzel betrugt ungf. 0,8 Proc. Die Diffusionsrückstände sind demnach, dem höheren Stickstoffgehalt (Eiweiss) ihrer Trockensubstanz entsprechend, ein verhaltnissmässig werthvolleres Futtermittel als Macerations-Pressrückstande.

2) ***Melasse***, der bei der Krystallisation des letzten Nachproduktes bleibende Syrup, aus dem durch ein nochmaliges Verkochen (zum Theil wegen der zähen Beschaffenheit) kein in Krystallform sich abscheidender Zucker mehr zu gewinnen ist. [Unter dem Namen Melasse kommen auch Syrupe in den Handel, welche zwar durch ein weiteres Verkochen Zucker liefern wurden, bei welchem aber Markt- und andere Verhältnisse diese Arbeit nicht lohnend genug machen.] Zusammensetzung: Melasse (die ohne Zusatz von Wasser aus den Centrifugen, bei Verarbeitung des letzten Produkts gewonnen ist, 85—86 Brix), enthalt Wasser 16—19 Proc., Zucker 46—53 Proc., Asche 9—12 Proc., organische Bestandtheile 18—23 Proc., Invertzucker ist in wechselnden, aber geringen Mengen vorhanden. (Raffineriemelassen, besonders aber Colonialsyrupe haben grössere Mengen Invertzucker.) Die Asche enthält: Kalium-Natrium-Carbonat, Calciumsalze, Chloralkalien, schwefelsaure und phosphorsaure Salze, Kieselsaure. Die organischen Bestandtheile sind noch nicht vollstandig erforscht. Nachgewiesen sind: Asparaginsäure, Betain, Dextrin, Arabinsaure, Glutaminsäure, Ulmin-Huminsubstanzen, Derivate des Traubenzuckers, veranderte Eiweissstoffe u. s. w. — Die Melasse wurde bislang (kleine Menge) in s. g. Syrupsraffinerien gereinigt und für den Consum tauglich gemacht, die weitaus grösste Menge verarbeitet man auf Spiritus. In der dabei zurückbleibenden Schlampe (s. Cap. Spiritus) hat sich die Gesammtmenge der in den Rüben vorhanden gewesenen Alkali- (vorherrschend Kalium-) Salze angesammelt. Auf diese wird daher die eingetrocknete Schlämpe, nachdem man sie calcinirt hat (Schlämpekohle) verarbeitet (Bd. I, 378). Die Melasse liefert 9—12 Proc. Schlampekohle. — In neuerer Zeit gewinnt man aus der Melasse noch beträchtliche Mengen des in ihr enthaltenen Zuckers (s. w. u.). Die bei dieser Verarbeitung bleibenden Rückstände sind beim Elutionsverfahren Düngerlaugen, bei der Osmose bilden sie eine „Restmelasse", welche in die Spiritus-Gewinnung geht (von ähnlicher Zusammensetzung wie die gewöhnliche) und verdünnte Salzlauge (**Melasse**).

3) *Erschöpfte Knochenkohle*, d. h. solche, welche nic mehr zur Reinigung des Saftes verwendbar ist; sie geht als Rohst in die Düngerfabriken. [In den landlichen Zuckerfabriken wird d Knochenkohle vielfach selbst mit Schwefelsaure aufgeschlossen u dann als Düngstoff verwandt.] — Die erschöpfte Knochenkohle ge in zwei Formen aus den Zuckerfabriken, entweder als Abfallschlam welcher durch Reibung u. s. w. entstanden ist, oder als ausrangir (unwirksam gewordene) Kohle. Die Zusammensetzung d Schlammes ist eine sehr wechselnde; meistens schwankt der G halt von Calciumphosphat zwischen 50—60 Proc., der an Calciu carbonat zwischen 10—18 Proc., der Kohlenstoffgehalt beträgt i der Regel noch 10—14 Proc. Ein nie fehlender Begleiter ist Stic stoff, meistens ungf. 0,5 Proc. — Die erschöpfte Knochenkohl enthält 13 Proc. Calciumcarbonat, 60—74 Proc. Calciumphosph 4 Proc. Kohlenstoff und 0,4—0,6 Proc. Stickstoff.

4) *Scheideschlamm*. Die Zusammensetzung desselbe ist nach den verschiedenen Arbeitsmethoden eine verschiedene. Si wird in der folgenden Tabelle dargelegt. — Auch den Scheide schlamm verwendet man als Dünger.

Bestandtheile.		Pressen Altes Scheideverfahren		Diffusion. Scheidung nach Jelinek		Schleudern. Scheidung nach Jelinek		Nass... Sch... nach ...
		ohne Saturation	mit Saturation	unausgelaugt	ausgelaugt	unausgelaugt	ausgelaugt	unausgelaugt
In Salzsäure lösliche Stoffe.	Wasser	37,35	34,86	46,87	48,56	48,15	56,12	48,1
	Calciumcarbonat	6,25	9,85	28,43	28,09	26,80	25,78	29,2
	Aetzkalk	10,31	11,68	7,28	6,85	8,68	2,10	0,4
	Calciumoxalat	4,12	2,88	1,62	1,60	1,57	0,91	0,0
	Calciumphosphat	5,48	4,25	0,91	0,88	0,69	0,53	2,0
	Eisen-(oxyd-)phosphat	2,37	3,00	1,86	1,76	1,07	0,78	1,0
	Magnesia	1,24	0,88	0,09	0,07	0,04	0,03	[illegible]
	Calcium an nicht bestimmte organische Säuren gebunden	5,50	4,90	7,04	6,27	2,33	1,93	1,8
	Calciumsulfat	0,18	0,27	0,51	0,42	0,26	0,14	0,3
	Alkalien	0,07	0,07	0,06	0,02	0,09	0,06	0,0
	Organisch nicht näher bestimmbare Stoffe	7,66	11,63	2,20	2,94	7,59	5,92	5,7
	Zucker	3,50	2,26	2,50	1,38	3,30	1,44	1,72
In Salzsäure unlösliche.	Anorganische Stoffe	1,30	1,82	0,09	0,14	0,58	0,50	2,2
	Organische Stoffe	14,67	11,65	0,54	1,02	3,85	3,76	6,70
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Stickstoff		1,08	1,01	0,10	0,16	0,40	0,28	0,82
Dem entsprechend Eiweiss		6,75	6,31	0,63	1,00	2,50	1,75	5,14

Rohstoff. Hauptrohstoff. Die Zuckerrübe, eine Varietät von Beta vulgaris. L.

Allgemeines. Ueber die Bedeutung der Kenntniss der näheren Beschaffenheit und Zusammensetzung des Rohmaterials für die Rübenzuckerfabrikation äussert Scheibler sich etwa folgendermaassen:*) Das in Deutschland herrschende Verfahren der Besteuerung (Rübensteuer) und die Höhe der Steuer selbst, welche gegenwärtig beinahe dem landwirthschaftlichen Produktionswerthe der Rüben gleichkommt, hat die Producenten genöthigt, von einer gegebenen Ackerfläche nicht allein ein Maximum an Zucker in der Form eines Minimums an Rüben zu erzielen, sondern sie auch veranlasst, nur solche Rüben zu cultiviren, deren Säfte bei grossem Zuckerreichthum einen kleinen Gehalt an die Verarbeitung erschwerenden, fremden Stoffen (Nichtzucker) enthalten. Dieses Ziel ist erreicht worden durch eine sorgfältige Züchtung zuckerreichster Rübenvarietäten, welche den gegebenen klimatischen Verhältnissen richtig angepasst sind, durch eine rationelle Bodenbearbeitung (Tiefcultur), durch zweckentsprechende Düngung, aufmerksame Pflege der Rüben während des Wachsthums und durch geeignete Fruchtfolgen. Der Steuermodus ist gleichfalls die Triebfeder gewesen für das genaue Studium der einzelnen Bestandtheile des Rübensaftes, denn da die Zuckerfabrikation als die Kunst bezeichnet werden muss, den Rohrzucker des Saftes von den ihn begleitenden Nichtzuckerbestandtheilen zu trennen, so wurde es nöthig, die Eigenschaften und das Verhalten dieser Nichtzuckerstoffe genau festzustellen. Die Folge davon ist, dass zur Zeit kein Saft einer Pflanze so vollständig und eingehend gekannt ist, wie der der Rüben, trotzdem hier noch Spielraum für zahlreiche Untersuchungen und weitere Forschungen bleibt

Beschaffenheit der Rübe. Die Zuckerrüben, d. h. die Wurzelkörper der Runkelrüben, bestehen im Durchschnitte aus 96 Proc. Saft und 4 Proc. in Wasser unlöslichen Stoffen (Mark). Die Rübe stellt ein Haufwerk von Zellen ($1^1/_2$ Mill. auf den Cubikzoll) dar, welche mit dem Safte gefüllt sind. Der Saft enthält wechselnde Mengen Wasser, Zucker und andere gelöste, anorganische und organische Stoffe (Nichtzucker), und zwar im grossen Durchschnitt innerhalb folgender Grenzwerthe: Wasser 88,5 bis 79 Proc., Zucker und Nichtzucker 11.5 bis 21 Proc. Es kommen auch Rüben vor, welche weniger als 10 und andere, welche bis über 20 Proc. Zucker enthalten; erstere lohnen unter den deutschen Steuerverhältnissen nicht mehr die Verarbeitung. Allgemein ist der ausserhalb des Bodens befindliche Theil der Zuckerrübe

*) Im Auszuge aus Hofmann's Bericht über die Entwickelung u. s. w.

verhältnissmässig arm an Zucker (reich an Nichtzucker). Der untere Theil, der Schwanz ist dagegen reich an Zucker. Bei einer Breite der „Ringe" von nicht über 6 mm und einer Schwere der Rübe von nicht über 1 kg ist das Fleisch derselben **dichter** und zuckerhaltiger als bei grösseren Verhältnissen.

Das Verhältniss, in dem in der Rübe **Trockensubstanz** und Zucker steht, heisst Zuckerfactor, Zuckerquotient oder Reinheitsquotient. Beträgt z. B. die Saccharometerangabe, durch welche man den Gehalt an Trockensubstanz ermittelt, 16° und zeigt die Polarisation (Bestimmung des Zuckergehaltes) 14 Proc., so sind 2 Proc. Nichtzucker vorhanden. Der Zuckerfactor ist dann $\frac{14}{16} = 0,875$ d. h. 100 Theile Safttrockensubstanz enthalten 87,5 Zucker und 12,5 Nichtzucker. — Die Werthzahl erhält man durch Multiplication des Zuckergehaltes mit dem Zuckerfactor und Division durch 100. Beträgt der Zuckergehalt z. B. 14,0 Proc., der Zuckerfactor 87,5, so ist die Werthzahl $\frac{14,0 . 87,5}{100} = 12,25$.

Cultur. Die Mutterpflanze der jetzt hochcultivirten Zuckerrübe, die Beta maritima, wächst wild an den Gestaden des Mittelmeeres, an den spanischen und portugiesischen Küsten, in Dalmatien. Für die Cultur der Rübe kommen in Betracht: 1) eine sorgfältige Samenwahl mit Berücksichtigung der verschiedenen Boden- und klimatischen Verhältnisse, 2) die Wahl eines geeigneten Bodens, 3) dessen angezeigtester Culturzustand, 4) Bekämpfung der Rübenfeinde, 5) (von grösster Bedeutung, aber nicht in der Hand des Rübenzüchters) die meteorologischen Verhältnisse.

1) Samenwahl. Man ist bestrebt gewesen, durch Veredlung der Rübe zu einer constanten und namentlich zuckerreichen Spielart derselben zu gelangen. Bislang ist das gewünschte Ziel noch nicht erreicht, man hat noch nicht die sich geltend machenden Einflüsse, Individualität des Samens, Bodenbeschaffenheit, Culturmethode, Düngerart u.s.w. richtig erkannt und ausgenutzt. Nach Knauer werden 6 Rübenarten unterschieden: a) französische Rübe, schlank, spindelförmig, weiss, mit wenigen und kleinen, dunkelgrünen Blättern, unterirdisch zuckerreich; b) quedlinburger Rübe, auch schlank und spindelförmig, mit wenigen und kleinen Blättern, röthlich, sehr zuckerreich, sie wird 14 Tage früher reif als die andern; c) schlesische Rübe, birnenförmig, grünlich im Fleisch, zuckerärmer aber schwerer; d) sibirische Rüben, birnenförmig, plump, noch ärmer an Zucker, aber gleichfalls sehr schwer; e) Imperialrübe, die zuckerreichste, schlank und birnenförmig; f) Electoralrübe, eine Abart von letzterer, besonders für flachgründigen, lehmigen sandigen Boden geeignet. — Knauer ist bei seinen für deutsche Verhältnisse angestellten Züchtungsversuchen besonders bestrebt gewesen, Rüben von edler Form: conische, von nach der Wurzelspitze hin allmählich sich verjüngender Gestalt, zu erzielen, da die Erfahrung lehrt, dass so ge-

staltete Rüben reine, zuckerreiche Säfte besitzen; Vilmorin, der besonders für französische Verhältnisse experimentirte, hat lediglich den Zuckerreichthum des Rübensaftes, unter Vernachlässigung der äusseren Form im Auge gehabt. — Die Hauptregeln für die Züchtung zuckerreicher Rüben sind bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse folgende: Entnahme von nur solchen Rüben zur Zuchtung, welche eine edle äussere Form besitzen und einer als zuckerreich und saftrein erkannten Sorte entstammen; von diesen werden nur diejenigen als Samenrüben ausgewählt, welche ein hohes Volumgewicht besitzen. Bei der Rübenauswahl ist es nach Scheibler und Mehay empfehlenswerth, durch einfaches Schwimmenlassen in verschieden dichten Flüssigkeiten einen verhältnissmässig geringen Bruchtheil der dichtesten Rüben ($^1/_5$—$^1/_8$) auszuscheiden (Sortirmaschinen von Knauer u. A.). Die in der Rübe enthaltene Luft hat einen solchen Einfluss auf das specifische Gewicht der Rüben, dass ein regelmässiger Zusammenhang zwischen den beiden Faktoren nicht zu erkennen ist. Bei einzelnen Rüben ist das spec. Gewicht des Rübenkörpers immer kleiner als das des daraus erhaltenen Saftes. Aber der Zusammenhang zwischen diesen beiden Zahlen ist bei sehr zuckerreichen Rüben weit weniger unregelmässig als bei geringeren, so zwar, dass dennoch die geringe Zahl specifisch schwerster Rüben auch die zuckerreichsten sind.

Im Betreff der 2) Boden- und 3) Culturverhältnisse sind die Ansprüche der Zuckerrübe denen der Kartoffel ähnlich. Die tiefere Bodenbearbeitung und die Untergrunddüngung haben sich bei dem Rübenbau, da sie die tieferen Bodenschichten heranziehen und aufschliessen, sehr gut bewährt. Die dem Boden entzogene Phosphorsäure lässt sich demselben in Form von Superphosphaten (womöglich stickstoffhaltigen) wiedergeben, die Magnesia gelangt durch den Scheideschlamm fast vollständig wieder auf den Boden. Den Kaligehalt zu ersetzen ist schwieriger, da die bezügl. Berechnungen nicht genau sind; man muss mindestens den Unterschied zwischen den dem Boden in den Rüben entnommenen und dem in den Rübenblättern enthaltenen Kali dem Boden wiedergeben. Auch die richtige Form, in der die meisten Nährstoffe, dies gilt namentlich von den Kaliumsalzen, dem Boden zu ersetzen sind, ist noch nicht endgültig festgestellt. Grade aus diesen Verhältnissen ergiebt sich die Wichtigkeit, dass die Zuckerfabrikanten auch zugleich die Rübenbauer sind.

4) Die Vermehrung der, den Rübenbau schädigenden Schmarotzer pflanzlicher und thierischer Abstammung hat mit der fortschreitenden Ausbreitung des Rübenbaues erheblich zugenommen. Zu den gefährlichsten pflanzlichen Parasiten zählen hauptsächlich Pilze (Uromyces betae Tulasne, Peronospora betae Schacht, Rhyzoctonia violacea Tul., Helminthosporium rhyzoctonon, Depacea betaecola De Candolle). Der gefürchtetste thierische Feind der Rübenwurzel ist die von Schacht 1859 entdeckte Rübennematode, ein zur Klasse der Fadenwürmer zählender Parasit, nur mikroskopisch erkennbar. Die trächtigen Weibchen desselben sitzen als

milchweisse, den Sandkörnern ähnliche Körperchen, den Wurzelfasern der Rüben dicht an.

5) Die **Witterungsverhältnisse** üben einen wesentlichen Einfluss auf den Rübenbau. In den fast reifen Pflanzen kann z. B durch Regenwetter und darauf folgende warme Witterung auf Kosten des Zuckergehaltes eine reiche Blattentwickelung (und damit Zuckerverarmung der Rübe) herbeigeführt werden.

Fühling's „Rübenbauer" fasst die **Hauptregeln beim Rübenbau** in folgenden Sätzen zusammen: Sorgfalt bei Beschaffung guten Samens und Strenge in der Wahl des Bodens, richtige Anwendung des Düngerzuschusses, zweckmässiger Fruchtwechsel, nicht zu übermässige Ausdehnung des Rübenbaues, Ausführung der vorbereitenden Bodenarbeiten zur rechten Zeit, Bewirkung der Aussaat so früh wie möglich, nach Maassgabe des Bodens und des Klimas. Man darf nicht zu saumselig beim Verziehen sein; die Hacke soll so oft und so weit wie möglich angewandt, die Ernte soll nicht verschleppt werden, volle Aufmerksamkeit bei den Mieten, Hegen und Schutz der insektenfressenden Vögel ist erforderlich.

Ausbeute. Von 1 ha erntet man durchschnittlich zwischen 24—40 t Rüben. ⌊Davon wird der sechste Theil (entsprechend 400—700 kg. Zucker) bei der Fabrikation ausgemerzt.⌋

Aufbewahrung. Die Rüben werden bis zur Verarbeitung „eingekuhlt" (in sog. „Mieten"). Sie verlieren dabei durch Auswachsen und in Folge davon durch Zersetzung 1—2 Proc. krystallisirbaren Zucker.

Fabrikation. Uebersicht. Man hat verschiedene Arbeitsarten zu unterscheiden: I. Die **Rohzuckerarbeit**, deren Ziel nur die Herstellung des Rohzuckers, meist eines Mittelproduktes oder Halbfabrikates ist, II. die **Melisarbeit**, welche unmittelbar aus dem Safte Verbrauchszucker erzeugt. In Frankreich und Belgien trennt man neuerdings auch noch die Rohzuckerarbeit in zwei Theile. In den verschiedenen Mittelpunkten des Rübenbaues befinden sich die Anstalten, welche nur den Saft aus den Rüben abscheiden (Reibereien). Durch lange unterirdische Leitungen fliesst der Saft von hier grossen Centralfabriken zu, welche den Saft weiter auf Rohzucker verarbeiten (**System Linard**). — Eine ähnliche Trennung ist bei dem Diffusionsverfahren mit trockenen Schnitzeln (s. u.) möglich.

In allen Fällen werden die Rüben 1) durch Waschen und Putzen gehörig **vorbereitet**, darauf **trennt** man 2) den **Rübensaft** vom **Rübenmark**. Dieses geschieht

entweder a) aus den durch Zerreissen geöffneten oder b) aus den geschlossenen Zellen (Diffusion). — Im ersten Falle (a) werden zunächst (I) die Zellen der Rüben durch Zerreiben geöffnet, die Rübenmasse geht dabei in einen zarten Brei über. Diesen letzteren zerlegt man darauf (II) mechanisch in Saft und Mark; und zwar geschieht dies entweder α) durch Pressen oder β) durch Ausschleudern (Centrifugiren) oder γ) durch systematisches Auslaugen (Maceriren). Beim Pressen (α) wird entweder mit unterbrochenem Betriebe gearbeitet (hydraulische Pressen) oder mit ununterbrochenem (Walzenpressen), man presst auch wohl mehrmal nach einander (doppeltes Pressen). in neuerer Zeit finden mancherorts Filterpressen Anwendung. — Bei der Diffusion (b) ist zunächst (I) die Verwandlung der Rüben in dünne Scheibchen oder Schnitzel, welche dann (II) systematisch mit Wasser behandelt werden, erforderlich. Man geht bei der Diffusionsarbeit entweder α) von frischen Schnitzeln oder β) von getrockneten aus. [Das Trocknen der Schnitzel geschieht am Orte des Rübenbaues, und zwar nur, um den Rohstoff leichter fortschaffbar zu machen und ihn längere Zeit hindurch aufbewahren und dadurch den Betrieb, welcher sonst nur einige Monate lang möglich ist, auf das ganze Jahr ausdehnen zu können].

Da die im Rübensafte noch vorhandenen fremden Bestandtheile (Nichtzucker) die Abscheidung des Zuckers sehr erschweren, so ist 3) eine Reinigung des Saftes (soweit eine solche möglich) erforderlich. Diese zerfällt in a) die (leichtere) Beseitigung der im Safte schwebenden (suspendirten), wesentlich aus Rübenmark bestehenden Verunreinigungen (Fasern) und in b) die Entfernung der gelösten (Hauptreinigung). Die Entfaserung (a) ist aus folgenden Gründen erforderlich: bei der nachherigen Hauptreinigung des Saftes mit Kalk (u. s. w.) werden erhebliche Mengen von Rübengummi (Arabinsäure nach Scheibler, früher Metapectinsäure genannt) aus den Fasern gebildet und in den Saft eingeführt. Ferner wird die Schlammmenge nicht unerheblich vermehrt; die Fasern werden aber im Schlamm nicht so entzuckert wie bei der Hauptsaftgewinnung, ja sie erschweren wahrscheinlich noch die Entzuckerung der benachbarten Schlammtheile. — Den zweiten Theil, die Reinigung, (b) erschöpfend vorzunehmen, ist nicht möglich; der Rest der Verunreinigungen findet sich nachher in der letzten Mutterlauge der Zuckersäfte (Melasse). Es handelt sich hier hauptsächlich um die Beseitigung von stickstoff-

haltigen Stoffen, ferner um die Neutralisation des Saftes, womöglich auch um die Abscheidung von Säuren, endlich um die Abscheidung von Oxyden und färbenden Bestandtheilen. Man unterwirft den Saft zu diesem Zwecke zunächst einer Behandlung mit Kalk ($^3/_4$—3 Proc. vom Gewichte der Rüben) in der Wärme (Scheidung). Dabei wird alles gerinnende niedergeschlagen, die stickstoffhaltigen organischen Substanzen, Asparagin u. s. w. scheiden sich zum Theil ab, zum Theil werden sie unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. [Eine Fabrik, die 50 t Rüben pr. Tag verarbeitet, entbindet in fünfmonatlicher Campagne 225 t (für 2 250 *M*) Ammoniak]. Magnesia, Eisen-, Manganoxyd werden gleichfalls niedergeschlagen, Phosphorsäure, Citronensäure, Tricarbanylsäure, Oxalsäure an Calcium gebunden und gefällt. Andere etwa vorhandene freie Säuren sowie saure Salze, (Arabinsäure, Asparaginsäure, Zaevulinsäure) werden mitunter neutralisirt; ein Theil des Zuckers verbindet sich mit Calcium und erlangt dadurch grössere Wiederstandsfähigkeit gegen hohe Temperatur u. s. w. Die gummiartigen Stoffe werden so verändert, dass sie sich nachher durch Knochenkohle leicht beseitigen lassen. Der trübe, röthlich oder schwärzlich erscheinende, sauer reagirende Saft ist nach der Behandlung mit Kalk klar (blank), hellgelb und alkalisch geworden. — Der Ueberschuss von Kalk muss jetzt aus ihm beseitigt werden. Dieses geschieht durch Behandlung des „geschiedenen" Saftes mit Kohlendioxyd, welches den Kalk als Carbonat fällt (Saturation.) — An Stelle von Kalk und Kohlendioxyd sind folgende Stoffe zur Reinigung des Saftes (mit Ausnahme der Phosphorsäure erfolglos) vorgeschlagen worden: Thonerdesalze der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure, Eisenhydroxyd, schweflige Säure und schwefligsaures Calcium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, schwefelsaures Magnesium, kohlensaures Ammon, Fettsäuren, Kieselflusssäure, Phosphorsäure, s. g. saures phosphorsaures Calcium u. s. w. — — Die nun folgende Filtration des geschiedenen und darauf saturirten Saftes durch Knochenkohle bezweckt die Entfernung der Farbstoffe, der schleimigen und, soweit es möglich, der salzähnlichen (Alkali-) Verbindungen, welche durch Kalk nicht beseitigt wurden. Der Kalkgehalt des Saftes wird hierbei um ungefähr 80 Proc., die Färbung um 90 Proc. vermindert. Man behandelt den filtrirten Saft, nachdem er bereits ein Stück eingedampft („verdampft") worden ist, noch ein zweites Mal (als „Dicksaft") mit Knochenkohle.

4) Die Abscheidung des Zuckers aus dem so gereinigten Safte erfolgt durch Krystallisation. Zu diesem

Zwecke dampft man den Saft (um Zersetzung zu vermeiden im luftverdünnten Raum) entweder so weit ein, (88° Brix) dass beim Erkalten die Krystallisation von statten geht (Blankkochen) oder man treibt die Concentration so weit, dass schon in der Pfanne die Ausscheidung von Zuckerkrystallen (gegen das Ende dieser Behandlung), also in der Wärme beginnt (Kochen auf Korn). Die hierdurch gewonnene concentrirte Zuckerlösung (Füllmasse), siedet in offenen Pfannen bei über 112°. [Gegen die dadurch bedingte Gefahr der Karamelisirung des Zuckers schützt nur die Vornahme des Eindampfens im luftverdünnten Raume]. — Die Concentration des Saftes wird in zwei Abschnitten vorgenommen. Im ersten (Verdampfen) dampft man den Dünnsaft (20° Brix) zu Dicksaft (40° Brix) ein. Dieser wird nun noch einmal durch Knochenkohle filtrirt, er heisst dann „Klärsel", und darauf zu „Füllmasse" eingekocht (Verkochen). Aus dieser scheidet sich der Zucker, je nachdem „blank" oder „auf Korn" gekocht wurde, in Gestalt loser Krystalle oder einer fest zusammenhängenden Masse ab. Man trennt ihn hierbei durch Abfliessen lassen und Abschleudern von der Mutterlauge und reinigt ihn durch Decken. — Die Mutterlauge wird in gleicher Weise wie das Klärsel noch 2—3 mal für sich eingekocht, krystallisiren gelassen u. s. w. Dabei werden weniger reine Zucker (zweites, drittes Produkt) gewonnen. Als letzte Mutterlauge bleibt die Melasse. Nach Walkhoff kann man aus guter Füllmasse beim Kornkochen 68 Proc., beim Blankkochen 60 Proc. erstes Produkt erhalten. Im letzteren Falle liefern 100 kg Füllmasse 60 kg Zucker und 45 kg Syrup, welche beim Verkochen 35,2 kg Füllmasse geben, woraus 9,1 kg oder 26 Proc. zweites Produkt erhalten werden. Die verbleibenden 26,1 kg Syrup geben durch weiteres Verkochen 23,5 kg Füllmasse und hieraus gewinnt man 3,5 kg oder 15 Proc. drittes Produkt. — Die eingelegte Tafel zeigt den Grundriss und den Aufriss einer Rübenzuckerfabrik.

Beurtheilung der verschiedenen Verfahren. *Saftgewinnung.* Das Pressverfahren mit Anwendung hydraulischer Pressen, das älteste und daher am vollkommensten ausgebildete, hat die Vorzüge, vom guten Willen und der Geschicklichkeit des Arbeiters weniger abhängig zu sein als die anderen Verfahren und in dem Pressrückstande ein gutes Viehfutter zu liefern. Erhebliche Uebelstände sind das Erforderniss von Handarbeit, grosse Abnutzung an Presstüchern und -Säcken, unvermeidlicher Verlust an Saft wäh-

rend der Arbeit (und in den Tüchern). Eine Umgehung dieser Uebelstände erstreben die continuirlich arbeitenden Walzenpressen (Ersparniss für Tücher, Tücherwäsche u. s. w.). Das Verfahren ist in Frankreich ausgebildet und zur Zeit noch in der Entwicklung begriffen. Ihm entspricht ein noch jüngeres, in Deutschland erdachtes, aber noch weniger entwickeltes: die Verwendung von Filterpressen zum Entsaften. Das Verfahren der doppelten Pressung liefert eine grössere Ausbeute als einfaches Pressen, ist aber oft nur vom guten Willen der Arbeiter abhängig. Die Säfte sind schlechter als beim einfachen Pressen und der Rückstand ist ein weniger werthvolles Futter. Die Kosten der zweiten Pressung sind bedeutend und machen, wenn nicht mit Sorgfalt und Sauberkeit gearbeitet wird, einen Gewinn zweifelhaft. Ein grosser Vortheil dieses Verfahrens ist die Ersparung von Arbeitskräften. [Die Presslinge werden bei diesem Verfahren mit Wasser aufgemaischt, man hat es also mit einer Combination von Pressen und Maceration zu thun; der Presslingssaft läuft, um allzugrosse Saftverdünnung zu vermeiden, auf die Reibe.] — Das Schleuderverfahren arbeitet zwar billiger als die Pressen (es beansprucht vor allem keine Presstücher), steht diesem aber darin nach, dass es weit gefährlicher ist (durch Zerplatzen und Zerreissen der Centrifugen, hervorgerufen durch Ueberlastung), eine viel grössere Wassermenge, welche entsprechend viel Nichtzucker löst und höhere Verdampfungskosten bedingt, erfordert, dass die Rückstände viel mehr Wasser (84—86 Proc.) enthalten als beim Pressen, und dass die Schleudermaschine (Centrifuge) schon nach zehnjähriger Benutzung erneuert werden muss. — Die Maceration ist des hohen Wassergehaltes der Rückstände wegen nur in Verknüpfung mit einer darauffolgenden Pressung verwendbar (z. B. Schützenbach's Methode s. u.). In dieser Form besitzt sie die grossen Vorzüge der Einfachheit, grossen Reinlichkeit, Billigkeit der Anlage und des geringen Bedarfs an Maschinenkraft; Nachtheile sind das Erforderniss der grossen Saftverdünnung. — Der hohe Wassergehalt der Rückstände (bis zu 84 Proc.) ist auch die Schattenseite derjenigen combinirten Verfahren, bei welchen zuletzt macerirt wird (Walkhoff's Verfahren). [Die Anwendung von Walzenpressen würde in diesem Falle eine grosse Verbesserung sein.] — Das Diffusionsverfahren aus grünen

Schnitzeln ist ausgezeichnet durch grosse Billigkeit, Reinlichkeit, geringen Anspruch auf Arbeit und Maschinenkraft. Es hat vor allen anderen Verfahren den Vorzug, dass es vollkommener entsaftet und dass viel weniger Nichtzucker in den Saft gelangt. [Das letztere wird vielfach (jedoch mit Unrecht) bestritten.] Die Hauptübelstände, welche das Verfahren in der ursprünglichen Form besass, sind namentlich durch C. G. Schulz (s. u.) beseitigt worden, so dass die Diffusion das Verfahren der Zukunft, die beste Saftgewinnungsmethode genannt werden muss. Die Diffusion aus getrockneten Schnitzeln häufig (irrthümlich) mit Maceration aus trockenen Rübenschnitzeln bezeichnet, ermöglicht sowohl eine grössere örtliche Ausdehnung des Rübenbaues, als auch eine zeitliche Ausdehnung der Fabrikation, da, in Folge der Haltbarkeit der Schnitzel, ohne Unterbrechung das ganze Jahr hindurch gearbeitet werden kann. Die Fabrikation zerfällt auch hier (ähnlich wie beim Röhrensystem) in zwei von einander getrennt ausgeführte Theile. In den Mittelpunkten des Rübenbaues werden die Rüben in Schnitzel übergeführt und in dieser Form getrocknet; sie gehen dann zur Weiterverarbeitung in die Centralfabriken. Das Verfahren hat ausserdem durch die Art der Saftgewinnung den Vortheil, dass ohne erheblichen Mehrbedarf an den ohnehin sehr geringen Arbeitskräften der Betrieb in der Fabrik selbst sich ausserordentlich ausdehnen lässt; die nach diesem System arbeitenden Fabriken haben eine Leistungsfähigkeit gewonnen, wie sie bei anderen Verfahren nicht möglich ist. Uebelstände sind die Schwierigkeit, eine gleichmässige Trocknung zu erreichen, ferner die grosse Hygroscopicität und dadurch bedingt, die grosse Zersetzlichkeit der getrockneten Schnitzel und die Werthlosigkeit des Rückstandes. Ausserdem sind die nachher beim Auslaugen (wo man Kalk zusetzen muss) sich bildenden löslichen Calciumsalze, welche durch die Einwirkung des Kalkes auf das Gewebe der Rüben entstehen (hauptsächlich arabinsaure Salze) und welche bei der Saturation durch Kohlendioxyd nicht entfernt werden, ein Haupthinderniss für die nachherige Krystallisation des Zuckers. — Das sogen. Röhrensystem, bei dem die Abscheidung des Saftes (Reiberei) örtlich von der Hauptfabrik, in der die weitere Verarbeitung erfolgt, getrennt ist, hat die

Schattenseite, dass der Saft der Gefahr ausgesetzt ist, sich beim Transport zu verändern; eine weitere Schwierigkeit liegt in der Herstellung von vollständig dichten Rohrleitungen.

Verbreitung der Saftgewinnungsverfahren (Statistik). Das Centrifugiren ist so gut wie ganz verdrängt, auch das alte Pressverfahren (pneumatische Pressen) macht immer mehr den neueren Platz. Die Walkhoff'sche Methode (Maceration von Presslingen) befindet sich nur in Russland und in Polen im Betriebe. Die Diffusion von getrockneten Schnitzeln wird nur in einer, allerdings sehr grossen deutschen Fabrik (Waghäusel) seit 1837 ausgeführt und auch in dieser ist man mit der Ausbeute sehr unzufrieden. Die Verfahren, welche im Begriff stehen die allgemeine Herrschaft zu gewinnen, sind die Diffusion grüner Schnitzeln (namentlich in Deutschland und Oesterreich) und die Walzenpressen (besonders in Frankreich). — Während der Campagne 1876/77 waren in Deutschland 328 Fabriken thätig; von diesen gewannen den Saft mittelst hydraulischer Pressen 98 (30 Proc. [14 Fabriken mit Hoppe'schen Filterpressen]), mittelst Schleuderns 10 (3 Proc.), mittelst Maceration 23 (7 Proc.) mittelst Diffusion 197 Fabriken (60 Proc.). In Frankreich (und Belgien) bürgert sich immer mehr das Röhrensystem ein. Dasselbe (1867 von Linard eingeführt), ist in Frankreich für neue Fabriken fast zur Regel geworden; die fertigen oder im Bau begriffenen Leitungen betrugen (1875) über 1000 km. Eine Hauptfabrik besitzt durchschnittlich fünf Reibereien. In Deutschland hat das Verfahren vorläufig keine Aussicht auf Einführung.

Entfaserung des Saftes. Dieselbe ist, wiewohl von grosser Bedeutung (s. o.), noch nicht allgemein eingeführt. Es fehlt gewöhnlich an dem hierzu sehr wünschenswerthen „Falle" zwischen Saftgewinnungs- und Scheidungsraum. [Die durch Diffusion gewonnenen Säfte bedürfen nicht der Entfaserung, da dieselben in der Regel fast frei von Fasern sind, nur wenn die Schnitzelmaschine schlecht arbeitet (die Schnitzel zerrissen werden), enthalten die Säfte mehr oder weniger Fasern (Pülpe).]

Reinigung des Saftes. Bei dieser kann man 2 Arbeitsweisen unterscheiden, welche mehrfach modificirt in einander

übergehen. Die s. g. französische legt den Hauptwerth der Saftreinigung auf die Behandlung mit Kalk und wendet von diesem verhältnissmässig grosse, von Knochenkohle dagegen nur geringe Mengen an; die s. g. deutsche Arbeitsweise betrachtet dagegen die Filtration als Hauptsache und wendet daher geringere Mengen Kalk, aber möglichst grosse Mengen von Knochenkohle, d. h. viele Filter an. Die letztere Art liefert die besseren Säfte; welche Methode aber die geeignetste und vortheilhafteste, ist noch nicht entschieden. Jedenfalls macht die Behandlung der Säfte mit Knochenkohle einen der kostspieligsten Theile der Zuckerfabrikation aus, daher das Bestreben, dieselbe einzuschränken oder ganz durch eine andere Behandlung zu ersetzen. Da es nachgewiesenermaassen für einen guten Erfolg der Scheidung nothwendig ist, den Saft an irgend einem Punkte der Arbeit einige Zeit mit einem Ueberschusse von Kalk zu kochen, da ferner bei der Saturation auch noch andere Verunreinigungen mit niedergerissen werden und weil endlich der Saft bei niedriger Temperatur mehr Kalk löst als bei hoher, so ist das ursprüngliche, einfachste Verfahren der Scheidung (mit kleinen Mengen Kalk) und darauf folgender Saturation meist verlassen. Entweder wiederholt man beide Behandlungen mehrmals (doppelte Saturation, von Perrier-Possoz eingeführt) oder führt sie gleichzeitig aus (Schlammsaturation von Jelinek). Die Verfahren der doppelten und der Schlammsaturation sind unter einander und mit dem älteren in den verschiedenen Fabriken mannigfach verknüpft. Sie haben übrigens keine Verminderung des Knochenkohleverbrauchs herbeigeführt. Die doppelte Saturation gab die Anregung zur Verbesserung der Scheidungs- und Saturationsverfahren überhaupt. Sie ist für sich allein nirgends mehr in Anwendung. Verknüpft mit der folgenden bedient man sich ihrer namentlich in Frankreich. Das Jelinek'sche Verfahren hat namentlich für Diffusionssäfte Verbreitung gefunden; in Deutschland ist dasselbe fast ausschliesslich in Gebrauch. Die Uebelstände der neueren Verfahren (grosse Mengen von zu entsaftendem Schlamm) sind durch Einführung geeigneter Filterpressen beseitigt. Neuerdings findet zuweilen eine systematische Auslaugung der Schlammpresslinge (Bodenbender), öfter aber eine (hydraulische), Pressung derselben statt.

Filtration. Bei dieser sind keine wesentlichen Verbesserungen gegen früher eingeführt, dagegen hat die Wiederbelebung der Knochenkohle nahmhafte Verbesserungen erfahren.

Kochen. Das Kochen auf Korn liefert mehr erstes Produkt als das Blankkochen und ist nur bei besseren Saften möglich, weil beim nachherigen Erkalten die ganze Masse fest wird und der anhaftende Syrup sich schlecht daraus verdrängen lässt. Es findet für Brod(Melis)arbeit ausschliesslich Anwendung, ist in der neueren Zeit auch mehr und mehr auf die Rohzuckergewinnung ausgedehnt worden und liefert die schönen reinen Korn- und Krystall-Zucker, die man früher nicht kannte. — Sehr häufig verbessert man das Verhältniss von Zucker und Nichtzucker im Safte, erhöht die Ausbeute an erstem Produkt und drückt die an späteren durch einen Kunstgriff, das s. g. Einwerfen herab: dabei werden abgeschiedene s. g. spätere Produkte (von früheren Kochungen) dem Dicksafte (also vor der zweiten Krystallisation) zugesetzt.

Ausführung. (s. d. eingelegte Tafel). *Allgemeines.* Die Mehrzahl der in der Zuckerfabrikation benutzten Apparate ist aus Kupfer gefertigt. Die Beförderung der festen Stoffe geschieht durch Elevatoren, Fahrstühle u. s. w., die der Säfte durch Montejus, Pumpen, comprimirte Luft (neuerdings).

1) *Vorbereitung.* Das Waschen der Rüben geschicht ähnlich wie das der Kartoffeln in der Stärke- und Spiritusfabrikation, nämlich in schräg (halb in Wasser) liegenden Lattentrommeln, die durch Dampfkraft (10–15mal in der Minute) gedreht werden. Auf der einen oberen, etwas erhöhten Seite nimmt die Trommel die Ruben auf, an der andern werden dieselben durch schraubenartig gestellte Schaufeln hinausgeworfen. Eine vollständige Reinigung erreicht man nur durch zweimaliges Waschen. — In der Robert'schen Wäsche bewegen sich die Rüben zweimal durch eine grosse Wassermenge hindurch; sie müssen dabei einmal von oben nach unten und einmal von unten nach oben wandern und sind dabei fortwährend in Wasser untergetaucht.

Nachdem die Rüben die Wäsche verlassen haben, passiren sie (jetzt in allen Fabriken eingeführte und bewährt gefundene) den s. g. Steinklauber, um Steine zurück zu halten. Der Steinklauber ist ein grosses viereckiges Gefäss, in welchem sich eine drehende Welle mit Schaufeln befindet. Der Kasten muss, um arbeiten zu können, mit Wasser und Rüben gefüllt sein; die (specifisch leichten) Rüben, schwimmen meist im Wasser, sie werden von den Schaufeln gefasst und in

Kalk Kohlendioxyd Knochenkohle

unter Schonung der
führt in
lisel

nicht g trocknet

ob zurück

Saft

w. wie oben

und Saft

verkocht u. s. w. wie oben

Rohprodukt (wird eingeworfen bei *)	III. Produkt (wird eingeworfen bei *)	und Melasse (geht in die Osmose, Elution oder in die Spiritusfabrikation

eine Ablaufrinne geworfen, um von dort durch den Elevator nach dem Caroussel (s. w. u.) befördert zu werden; die (specifisch schwereren) Steine fallen aber zu Boden und können daher von den Schaufeln nicht gefasst werden. Nach jeder „Schicht" werden die Steine sowie das Schmutzwasser durch ein an der unteren Seite des Apparates befindliches Mannloch entfernt.

Die gewaschenen Rüben werden nachgeputzt, d. h. man beseitigt möglichst alle zuckerarmen Theile, [wesentlich auch darum, dass von denselben keine Steuer erhoben werde]. Zu diesen Theilen gehören die grünen, ausserhalb der Erde gewachsenen (Rübenköpfe), ferner das Wurzelgeflecht, etwa vorhandene faule Stellen u. s. w. Bei dieser Verrichtung und beim Waschen u. s. w. fallen 10 Proc., unter Umständen bis zu 20 Proc. vom Rübengewichte ab. Die Arbeit geschieht am s. g. Caroussel, einem sich drehenden runden Tisch (Durchmesser 4—5.5 m), auf welchen die Rüben aus der Wäsche durch ein Paternosterwerk gehoben werden und der eine Einrichtung zum Ablaufen des Wassers von den Rüben besitzt. Die am Umkreise des Caroussels aufgestellten Arbeiterinnen nehmen die Rüben von demselben, legen die letzteren gegen ein vor die Brust gehängtes Brett und schneiden mit einfachen Messern die oben genannten Theile ab (kappen, putzen). In neuerer Zeit verwendet man zum Entfernen der Köpfe Hackmesser, die um einen Zapfen beweglich sind; das Ausschneiden fauler Stellen muss dann noch mit einem anderen Messer geschehen. Mechanische Vorrichtungen für das Putzen haben sich bisher nicht bewährt. Die geputzten Rüben gelangen in Körbe oder unmittelbar in die „Verwiegungswagen" (s. w. u.) — Beim Doppelcaroussel werden die gereinigten Rüben von den Arbeiterinnen in einen höher liegenden Behälter geworfen, aus dem sie beständig durch schaufelartige Flügel an ihren Bestimmungsort gelangen. In den grösseren Fabriken hat man das Putzen und Köpfen nach der Wäsche, weil dazu sehr viel Arbeitskräfte erforderlich, ganz aufgegeben und das Caroussel ausgeschaltet. Der Vorschlag, die Rüben vor der Versteuerung einige Zeit abtrocknen zu lassen, scheiterte an dem dazu erforderlichen bedeutenden Raume und an den Kosten für eine wiederholte Fortschaffung der Rüben, die hierzu nöthig war.

Die geputzten Rüben gelangen in kleinen, eisernen Wagen zu dem in jeder Fabrik befindlichen Steueramte, um hier gewogen zu werden. Das sicherste Wägen gestattet die Trink'sche Waage (doppelter Zählapparat). Man wägt jedesmal 250 bis 500 kg ab. Die Wagen laufen auf 3 Paar Rädern, von denen das mittlere zum Zwecke leichteren Umdrehens u. s. w. etwas höher als die beiden andern ist. Der Boden der Wagen ist behufs schnellerer Entleerung meist geneigt und, um an den Rüben noch anhängendes Wasser abtropfen zu lassen, durchlöchert.

18*

2) *Saftgewinnung.* a) ***Aus den durch Zerreissen geöffneten Zellen.*** I. Oeffnen der Zellen. (Angewendet bei den verschiedenen Press-, sowie bei dem Schleuder- und Macerationsverfahren). Da der Saft in nichtgeöffneten Zellen der Fabrikation verloren ist, so muss hierbei sehr sorgfältig verfahren werden. — Die (gewogenen) Rüben werden ähnlich wie die Kartoffeln in der Stärkefabrikation zerrieben, nur nicht so fein wie dort, weil sonst bei der Abscheidung des Saftes vom Marke zuviel von letzterem mit in den Saft gelangen würde. Die in Deutschland gebräuchlichste Reibemaschine von Thierry (Bd. I, S. 5) ist im Vergleiche zu der in der Kartoffelstärkefabrikation angewandten grösser. Sie besitzt in der Regel 250 Reibeblätter (den Sägeblättern nicht unähnlich), die 2 mm hoch sind, macht 700 Umdrehungen (gegen 1000 bei der Stärkefabrikation) in der Minute und besitzt weitere Oeffnungen zwischen den Sägeblättern und längere Zähne als die Kartoffelreiben. In Folge der Benutzung eines Poussoirs (Bd. I, S. 5) ist die Arbeit eine ununterbrochene. — Im Princip von der Thierry'schen Reibe ganz abweichend sind die Kelbe'sche, die Champonnois'sche (die letztere wird neuerdings in französischen Fabriken benutzt), und die von Thieme verbesserte Kelbe'sche. Bei diesen Reiben werden die Rüben in das Innere der Reibetrommel eingeführt und an der inneren, mit Sägeblättern ausgekleideten, Wandung ununterbrochen und (natürlich) ohne Vorrichtung zum Andrücken zerrieben. Der mit der Champonnois'schen Reibe erzielte Rübenbrei ist äusserst fein und namentlich ganz frei von Stücken oder „Schwarten", welche häufig bei den Thierry'schen durch Stumpfwerden und durch Abbrechen von Zähnen der Reibeblätter (durch Steine verursacht) entstehen. Unangenehm ist jedoch bei ihrer Anwendung die Bildung von Rinden aus Calciumoxalat und Zellbruchstücken, welche die Oeffnungen der Reibe verstopfen. Die Trommel muss in solchem Falle durch Sodalösung oder durch Erwärmen (mittelst einer Schaufel glühender Kohlen), wobei die Kruste abspringt, gereinigt werden. Bei häufiger Reinigung verarbeitet die Reibe in 24 Stunden 100 000 kg Rüben. — Allgemein wird beim Reiben, um die Rüben besser zu erschöpfen und den Brei leichter verarbeitbar zu machen, Wasser oder Süsswasser (dünner Saft aus dem Betriebe) zugesetzt. Dadurch sind freilich die Uebelstände bedingt, dass das Wasser, namentlich die zuletzt zugesetzten Mengen, verhältnissmässig viel Nichtzucker (aus den Rüben) in den Saft führen und dass beim nachherigen Eindampfen mehr Wasser zu verdampfen ist. Ohne Wasserzusatz würden aber 17 Proc. Zucker verloren gehen, bei einem solchen von 20 Proc. Wasser verliert man nur 12 Proc. Zucker, bei einer Verdünnung mit 50 Proc. Wasser beträgt der Zuckerverlust nur 9 Proc.; verdünnt man nach dem ersten Pressen nochmals und presst wieder, so wird die theoretische Ausbeute um 6 Proc. verkürzt. Man benutzt in diesem Falle wohl die letzten dünnen Säfte an Stelle von Wasser zum

ersten Verdunnen frischer Rüben. In Deutschland lasst man 25 bis 50 Proc. Wasser (oft mehr), in Frankreich, wo die Steuerverhältnisse (Fabrikatsteuer) starkere Verluste in den Ruckstanden gestatten, weniger zufliessen.

II. Zerlegung des Rübenbreies in Mark und Saft. α) Pressen. a) Pressen mit unterbrochener Arbeit (in hydraulischen Pressen). Man arbeitet am besten mit einem Drucke von 180 Atmosphären, ein stärkerer (200 Atm.) erhöht wohl die Ausbeute, aber nicht in dem Maasse, dass dadurch die vergrösserte Schädigung der Tücher oder Beutel (eine der Hauptausgaben der Fabrik) ausgeglichen würde. Der grosse Verbrauch an Tüchern ist der Grund, die Beseitigung dieses Verfahrens anzustreben. In Deutschland füllt man den Brei in Sacke oder Tücher aus lose gewebtem Wollstoffe, die abwechselnd mit eisernen Blechen in die Pressen zu liegen kommen. Auf jedes Blech legt man einen leeren Rahmen, über dem das Presstuch ausgebreitet wird. Mittelst einer Kelle wird dann der Rübenbrei aus dem Troge geschöpft und ausgebreitet, dann werden die Ecken des Tuches in der Mitte zusammengeschlagen. Ein Stoss (20—30) dieser Kuchen wird zunächst auf dem Packtische aufgestapelt und dann, nachdem die eigene Last die Kuchen etwas platt gedruckt hat, in die Presse gelegt. Wollene Säcke statt der Tücher gestatten zwar eine raschere Arbeit, aber sind für grosse Pressflachen nicht geeignet. Bei Benutzung von Sacken und falls man nicht vorher Stösse packt, werden zum Ausfüllen des Breies an Stelle der Handarbeit (namentlich in Frankreich) Breipumpen angewandt. Statt der Pressbleche benutzt man auch Horden aus Blechstreifen oder Rohrgeflecht. Dieselben sind bedeutend leichter und gestatten daher ein schnelleres Arbeiten. Sie mussen aber oft ausgebessert werden und bedingen eine grössere Abnutzung der Presstücher; trotzdem sind sie in Frankreich fast ausschliesslich im Gebrauch. [Walkhoff empfiehlt, um Saftverlust zu vermeiden, nicht die einzelnen Kuchen, sondern den ganzen Packstoss auf einmal in die Presse zu befördern.] — Man presst anfangs schwacher, dann stark. [Zum Pressen ist nicht mehr Kraft erforderlich als zum Zerreiben.] — Walkhoff's Beobachtungen, nach denen in den ersten 5 Minuten der Pressung 66—75 Proc. Saft abflossen, in den folgenden 5 Minuten 3—7,5 Proc., in weiteren 2,5—4,5 Proc., in der fünften Zeitperiode endlich nur 1—1,6 Proc., haben vielfach die Anwendung von s. g. Vorpressen veranlasst; man gewinnt mit Hülfe von solchen schon durch geringeren Kraftaufwand einen grossen Theil des Saftes, nur für die letzten Mengen werden dann hydraulische Pressen benutzt. In Frankreich finden sich viel durch Maschinenkraft betriebene Vorpressen; in Deutschland, wo man dieselben jetzt wieder aufgegeben hat, wurde meist Handarbeit vorgezogen. Die Vorpressen sind auf der Verlangerung der Packtische aufgestellt, je eine bedient zwei oder drei hydraulische Pressen. — In Frankreich giebt man zur Beschleunigung der Arbeit allen Pres-

sen dadurch eine stetige Bewegung, dass sämmtliche Pumpwerke nicht direkt auf die Pressen, sondern auf einen, allen diesen gemeinsamen *Accumulator* oder Regulator wirken, d. h. auf ein sehr grosses Gewicht, welches als Drucksammler dient und den Druck ununterbrochen auf die Pressen überträgt. — Die *Presstücher* oder *Presssäcke* müssen nach jedesmal zwölfstündigem Gebrauche von den zurückgehaltenen Saftbestandtheilen gereinigt werden. Am gebräuchlichsten sind hierzu Hammerwalken, in denen die Tücher in Folge einer eigenthümlichen Form des Waschtroges und der Hämmer beständig gewandt und gedreht werden. Hierbei tritt leicht ein Verfilzen des Tuches ein. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes verwendet man wohl an Stelle der Walken Stampfen und Wasser von höchstens 30—50° C.

b) *Pressen für ununterbrochene Arbeit.* (*Walzenpressen.*) Die Walzenpressen arbeiten entweder ohne oder mit Tüchern. Construktionen der ersteren Art stammen von Champonnois, Lebée und von Colette, solche der letzteren von Poizot her. Welchem derselben der Vorzug zu geben, lässt sich noch nicht entscheiden. Bei der *Champonnois'schen Presse* wird der Brei durch eine Druckpumpe (1—1½ Atm.) zwischen zwei einander dicht gegenüberliegende Walzen gepresst. Die Oberfläche derselben ist siebartig durchlochert, so dass beim Durchgange des Breies der Saft in's Innere der Walzen tritt, um von hier dann auszufliessen, während das Mark durch zwei Messer glatt von den Walzen da abgestrichen wird, wo sich die Flächen der Walzen von einander entfernen. Den Uebelstand der unvollständigen Trennung des Saftes von den Fasern hat Champonnois später durch Anbringung eines sich drehenden, cylindrischen Siebes (40 Umdrehungen in der Minute) vermieden. Der Preis der Presse ist sehr hoch (12 000 ℳ und ein dem Erfinder zu zahlendes Honorar von 40 Pfg. für 1000 kg Rüben). — Die *Lebée'sche Presse* beruht auf demselben Principe. Mit einer Pumpe wird der Rübenbrei in einen geschlossenen Raum gedrückt, dessen oberen Theil zwei Siebwalzen bilden, in welche der Saft eintritt, während die Presslinge auf der Oberfläche der Walzen zurückbleiben. — Bei *Colette's System* findet eine doppelte Pressung statt; der zuerst abgepresste Saft enthält noch viel Fasern, und wird durch ein System verschieden feiner Siebe gereinigt. — *Poizot's Walzenpresse* benutzt zwei *wollene Tücher ohne Ende*, zwischen denen der Brei durch ein System von Walzen hindurch geführt und dabei ausgepresst wird. Die (nicht hohlen) Walzen sind mit einer (10 mm dicken) Gummilage überzogen, wodurch die Pressung jedesmal auf einer gewissen Flächenausdehnung zur Wirkung kommt. Hierin liegt ein Vorzug vor den anderen Pressen. [Der Nachtheil liegt in dem Erfordernisse des Tuches, obgleich dasselbe eine ungleich bessere und reinere Beschaffenheit des ausgepressten Saftes ermöglicht.] Die Tücher sind, um sie während der Pressung an den Rändern dichtschliessend zu machen, so breit, dass sie über alle Walzen hinübergreifen; durch starke Stricke an den Seiten behalten sie ihre richtige Lage. — Die

Aufnahme der Walzenpressen in Frankreich hat dort die Einführung einer zweiten Pressung (siehe später), sowie die Construktion von **Breipumpen**, welche den Brei nach der Verbrauchsstelle der Pressen schaffen, zur Folge gehabt. Die letzteren sind so eingerichtet, dass ihr Gang durch Rübenstücke, Schwarten u. s. w. nicht behindert wird, und dass bei etwa vorkommender Verstopfung der Brei durch ein Sicherheitsventil austreten kann. — Auch in Deutschland sind eigenthümliche Walzenpressen konstruirt und eingeführt worden. Die **Presse von Wollmann** ähnelt der Lebée'schen: Zwei sich gegeneinander drehende Walzen, gegen welche der von der Reibe kommende Rübenbrei gedrängt und durch den Druck der Walzen gegen einander entsaftet wird. Die Presslinge werden nochmals mit Wasser „aufgemaischt" und nachgepresst. Man gewinnt 28 Proc. Rückstand mit 18 Proc. Trockensubstanz und 3,16 Proc. Zucker, so dass der Verlust auf Rüben berechnet 0,89 Proc. beträgt.

c) **Das doppelte Pressen** ist aus der Thatsache hervorgegangen, dass die Presslinge noch verhältnissmässig zuckerreich sind. Der Zuckerverlust wird durch die doppelte Pressung um 2 Proc. verringert. Der Druck bei der zweiten Pressung kann schwächer sein als bei der ersten. — Das früher eingeschlagene Verfahren, die Presslinge nach dem ersten Pressen einfach umzulegen und nochmals auszupressen, war unvortheilhaft. Lohnend ist die zweite Pressung nur, wenn die Presslinge vor derselben zerkleinert und dann sorgfältig mit Wasser gemaischt worden sind. Man verwendet zum Zerkleinern den Schlickeysen'schen Thonschneider, oder eine Reibe mit breiten Zähnen, die gleichzeitig mit Wasser und den Presslingen gespeist wird. Auch die „Stachelreibe" oder der „Wolf" wird zum Zerkleinern der Presslinge verwandt. Man erzielt damit eine lockere, sägespanartige Masse. — Auch mit Walzenpressen wird doppelt gepresst. Poizot wendet dabei zwei übereinander stehende, am besten gleich grosse Pressen an. Jede besitzt nur ein Tuch ohne Ende. Die Presslinge enthalten dann nur noch 2,40 Proc. Zucker. Die Abnutzung der Tücher beträgt bei doppelter Pressung (Poizot) 0,56 ℳ für 1000 kg Rüben. Ein „Filzen" findet ausschliesslich anfangs statt. Die Tücher werden auf der Maschine gewaschen und erst, wenn es ihr Zustand erheischt (bei der oberen Presse nach 2 bis 3 Tagen, bei der unteren nach 1 bis 2 Tagen), abgenommen, dann verwebt man sie auf's Neue unter Zugabe von wenig neuer Wolle; bald wird ein Punkt erreicht, wo weiteres Filzen der (ohnehin nicht zur Walke kommenden) Tücher nicht mehr eintritt. Das Umweben ist sehr leicht und verlangt nur eine ganz einfache Einrichtung. Nach Stammer wird der gewonnene Nachpresssaft an Stelle von Wasser zweckmässig zur Verdünnung des Breies auf der Reibe verwandt. In diesem Falle muss er der Reibe durch Luftdruck zugeführt werden, da er bei Anwendung von Pumpen stark schäumen und bei Anwendung von Dampfdruck sich erwärmen würde; beides darf nicht stattfinden. — Es ist auch **vorgeschlagen**, die Presslinge nach dem ersten Pressen anstatt mit Wasser mit dem Absüsswasser der Filter (s. u.) zu maischen. — Beim **Walkhoff'schen Verfahren** werden die Press-

linge nach dem Vorpressen macerirt. Dasselbe stellt also eine Verknüpfung des Pressverfahrens und der Maceration dar.

β) Centrifugiren (Schleuderverfahren, von Frickenhaus eingeführt; die ersten Saftcentrifugen wurden von Fesca gebaut). Eine Reihe von Centrifugen (Lauftrommeln, Schleudern) ist gleichzeitig im Betriebe. Der Brei fliesst aus der Reibe in Trichter (Breikutschen), welche unten verschliessbar sind, genau die für eine Schleuder erforderliche Menge (75—100 kg) enthalten und auf Schienen über die gerade leer stehenden Centrifugen bewegt werden. In den Lauftrommeln (von gelochtem Eisenbleche) liegen lose Siebeinlagen, welche behufs gründlicher Reinigung alle 6 Stunden herausgenommen werden müssen. — Nach dem Entleeren einer Trommel lässt man dieselben leer „anlaufen“, bis sie etwa $^2/_3$ ihrer vollen Umlaufsgeschwindigkeit erreicht hat, wobei sich dann die Siebeinlage fest gegen die Trommelwand anlegt. Nun wird die Breiladung aus der Kutsche einfliessen gelassen und die Trommel in 1000—1200 Umdrehungen für die Minute versetzt. Bei geringer Breiladung wird der grösste Procentsatz Saft gewonnen. Da durch das Ausschleudern allein nur eine unvollkommene Entsaftung erzielt wird, so gibt man während des Schleuderns s. g. „Wasserdecken.“ Stammer empfiehlt die letzen (verdünntesten) Theile des hierbei gewonnenen Saftes an Stelle von Wasser beim Reiben zu verwenden (Wasserersparniss und Erzielung reinerer Säfte). In Folge der feinen Vertheilung des Saftes beim Ausschleudern, ist derselbe durch und durch mit kleinen Luftbläschen erfüllt und mit einem sehr lästigen Schaume bedeckt. Dieser wird jetzt allgemein mit grossen Kellen abgeschöpft und zur Entfernung der Luft in eine derjenigen Trommeln eingegeben, welche kurz vorher eine Breiladung erhalten hatten. Diese letztere wirkt als Filter, sie hält die Luft zurück und lässt nur den Saft durch.

γ) Maceration (nach Schützenbach). Die Auslaugung des Rübenbreies findet in flachcylindrischen Gefässen mit Rührwerk, von 1 cbm Inhalt, im Verhältniss von 4 Brei zu 5 Wasser, statt. Das Wasser hat die jeweilige Temperatur des Betriebswassers (zwischen 6 (und) 18° C.) Je 8—12 Gefässe sind zu einer Batterie vereinigt, und, um einen planmässigen Betrieb zu ermöglichen, terassenförmig aufgestellt. Jeder Behälter empfängt 500 l Brei; der Saft steigt, indem er immer concentrirter wird, von Gefäss zu Gefäss hinab. Alle 5 Minuten wird Saft abgezogen; mitunter setzt man, um den Zucker vor Zersetzung zu schützen, schon dem Breie etwas Kalk zu. Die Rückstände werden schwach gepresst. Früher hat man dieselben auch stark gepresst oder geschleudert. — Beim Walkhoff'schen Verfahren, bei dem die Presslinge ausgelaugt werden, zerfällt die Maceration in 2 Theile. Man zerkleinert die Presslinge zunächst mit einer, dem Wolfe der Spinnereien ähnlichen Maschine und laugt sie dann in einem eigenartigen, geschlossenen Apparate aus. In einem Gefässe (von 60 cm Durchmesser) werden in 24 Stunden die Presslinge von ungefähr 4 t frischen Rüben verarbeitet, so dass man für je 50 t Rüben in 24 Stunden 6 Auslaugegefässe gebraucht. Die geeignetste

Temperatur des Auslaugewassers beträgt 20° C.; sie darf nicht über 32° C. steigen.

Dem Walkhoff'schen Verfahren in der Wirkung und in der Ausführung (Aufmaischung der Presslinge) ähnlich, ist das in neuerer Zeit mehrfach eingeführte Hoppe'sche Filterpressverfahren. Dasselbe besteht kurz darin, den von der Reibe kommenden Saft mit einer Breipumpe in eine Filterpresse (ähnlich der Bd. I. 8 abgebildeten) zu drücken und daselbst unter Druck zu entsaften. Die resultirenden Presslinge werden nochmals zerkleinert, mit Wasser (bis 30° C. warm) behandelt und nochmals gepresst; der dünne Saft fliesst (anstatt Wasser) auf die Reibe zurück. Die Presslinge enthalten (je nach Aufmaischung) 0,4—0,8 Proc. Zucker; es werden bei dem Verfahren 25—30 Proc. der verarbeiteten Rüben gewonnen, sodass der Zuckerverlust 1 bis 2 Proc. pr. Rübe beträgt.

b) *Saftgewinnung aus den geschlossenen Zellen.* *α*) Diffusion grüner Schnitzeln. I. Herstellung der Schnitzel. Die Rüben werden in einer Schnitzelmaschine, welche den im landwirthschaftlichen Betriebe zum Zerschneiden der Futterrüben gebräuchlichen nachgebildet ist, in Streifen von 1 mm Dicke und 6—10 mm Breite verwandelt. Je dünner die Schnitzel sind, um so mehr Zellen kommen mit Wasser in unmittelbare Berührung, um so vollständiger erfolgt die Entsaftung. — Die Maschine zur Herstellung von Schnitzeln, welche zunächst getrocknet und erst dann der Diffusion unterworfen werden sollen, unterscheidet sich von der für grüne Schnitzel wesentlich durch Stellung und Form der Messer. Diese bestehen aus zwei rechtwinkelig verbundenen Schneiden und erzeugen fingerlange und ebenso dicke Schnitzel.

II. Abscheidung des Saftes aus den Schnitzeln. Auch hier findet eine planmässige Behandlung der Schnitzel mit Wasser statt. Die erzielten Säfte werden fortdauernd durch andere, von immer geringerer Dichte, als die ist, welche der in den Rübenzellen noch verbleibende Saft besitzt, ersetzt und zwar so lange bis die Schnitzel möglichst erschöpft sind, aber auch bis noch nicht viel „Nichtzucker" in den Saft eingetreten ist. Dieser zeigt sich nach der dritten oder vierten Behandlung. Die Schnitzel werden soweit erwärmt (50° C.), dass der Saftaustritt zwar gefördert, aber die Saftbeschaffenheit nicht beeinträchtigt wird. Die Diffussion erfolgt dann bei stets abnehmender Temperatur, zuletzt bei 15—20°. Man erwärmt die Schnitzel nicht direkt, sondern dadurch, dass man das Wasser (bzgw. den Saft), mit dem sie zuerst in Berührung kommen sollen, erhitzt. Diese Erwärmung (75—90°) findet nicht in den Auslaugegefässen, sondern in hierfür bestimmten Wärmepfannen (s. a. w. u.) statt. Sie veranlasst leicht Entstehung von

viel Schaum, sowohl in der Wärmepfanne, wie nachher in den Diffuseuren. Die Schaumbildung steigert sich fortschreitend, so dass dadurch sogar Säurebildung hervorgerufen werden kann. Man setzt dem Wärmesafte daher oft etwas Kalk zu. — Die eigentliche Diffusion geschieht in einer Reihe von 8—12, in einer Ebene befindlichen, geschlossenen, eisernen Cylindern, von 1250—2500 kg Inhalt (Diffuseure, Fig. 22). Die Schnitzel werden oben eingegeben und, nachdem sie erschöpft sind, durch einen im Boden des Cylinders befindlichen Verschluss in untergeschobene kleine Wagen oder in anderer Weise entleert. Die Diffuseure sind durch Rohrleitungen derart miteinander verbunden, dass jeder zum ersten und zum letzten der Reihe gemacht werden kann. Je 7—10 befinden sich zur Zeit in Thätigkeit, die anderen werden inzwischen entleert und neu beschickt. Der Saft durchwandert die Diffuseure neuerdings theilweise von unten nach oben. Dadurch erreicht man, dass alle zwischen den Schnitzeln festgehaltene Luft entfernt wird, was beim Saftzufluss von oben nicht geschieht. Verbleibt aber Luft zwischen den Schnitzeln, so findet keine gleichmässige Saftströmung und mithin auch keine regelmässige Entsaftung statt. — Die Schnitzel bleiben mit der ersten (vorgewärmten) Saftmenge 20—30 Minuten in Berührung, mit den weiteren kürzere Zeit. — Die Menge der bei der Diffusion zurückbleibenden Schnitzel beträgt etwa 80 Proc. von der des Rübengewichtes. Sie enthalten durchschnittlich 0,25 Proc. vom Gewichte der Schnitzeln (also 0,20 Proc. vom Rübengewichte). Zucker und rund 94 Proc. Wasser. Die frischen Schnitzeln lassen sich zwar in gemauerten Gruben mit durchlassendem Grunde und unter einer Bedeckung von Erde, aufbewahren, um sie aber — und dies ist ja erforderlich — leicht fortschaffen, und direkt verfüttern zu können, werden sie jetzt allgemein ausgepresst. Die Klusemann'sche Presse, welche die früher verwandte von Schöttler, verdrängt hat, verringert das Gewicht der Schnitzeln, je nach Stellung der Presse auf die Hälfte und darüber, und arbeitet ununterbrochen. Der Einrichtung liegt der Gedanke zu Grunde, die Schnitzel durch einen sich verengernden Raum hindurch zu pressen, welcher an einer Seite eine durchlöcherte Wandung hat, durch welche der Saft abfliesst. — Fig. 24 *) zeigt den durchschnittenen Cylinder der Klusemann'schen Schnitzelpresse. Die Schnitzel werden in dem Rumpfe *B* der Presse von den, an dem Conus *C* befestigten, schraubenförmig gestellten Messern bei der Drehung des Conus ergriffen und gegen die Wand des Cylinders *D* gedrückt. Dabei verstärkt sich der Druck in dem Maasse, wie sie dem unteren Theile mehr zugeführt werden, da hier der Abstand zwischen der Wand des Conus und der des Cylinders immer geringer wird; am untersten Theil des Cylinders erreicht dieser Abstand bei *J J* sein geringstes Maass, hier herrscht daher der stärkste Druck. Unter diesem, ganz

*) Diese Abbildungen sind, mit Ausnahme der eingelegten Tafel und des Kohlenfilters, aus Stohmann's jüngst erschienenem interessanten Handbuche der Zuckerfabrikation entnommen. Wir folgen in der Beschreibung den Ausführungen Stohmann's.

allmälig zunehmenden Drucke geben die Schnitzel die Hälfte ihres Wassers ab, welches theils in den äusseren Mantel E, theils in das Innere des Cylinders dringt und vom Mantel durch die Röhren F aus dem Innern des Conus durch das Rohr G abfliesst. Die genügend entwässerten Schnitzel fallen bei J J aus dem Cylinder.



Fig. 21.

Neuere Verbesserungen in der Diffussion. Schulz hat einige Uebelstände dadurch beseitigt, dass er den gesättigten Saft nicht mit der Temperatur von 50° C. nach der Scheidepfanne (s. w. u.) fliessen lässt, sondern er führt denselben vorher noch über ein oder zwei Gefässe mit frischen Schnitzeln, welche hierdurch vorgewärmt werden. Der Saft gelangt dann mit 15—20° C. zur Scheidepfanne. Es ist hierdurch das Füllen der Gefässe mit Schnitzeln ganz unabhängig von dem Füllen mit Saft gemacht. Es kann daher mit dem Schnitzelschneiden und Einführen fortgefahren werden, auch wenn die Saftbewegung augenblicklich nicht gleichen Schritt hält. Wegen der hierdurch bedingten, niedrigen Temperatur (65—80°), welche der Wärmesaft nur zu haben braucht, und der schnelleren, ununterbrochenen Folge der Saftbewegung hört auch Schaumbildung auf und ein Kalkzusatz zu dem Wärmesafte ist nicht erforderlich. Ferner werden die frischen Schnitzel durch den durchströmenden Wärmesaft schon theilweise ausgezogen. Die Diffussion ist also in kürzerer Zeit auszuführen. Um den grossen Wasserverbrauch-Uebelstand des Verfahrens einzuschränken, hat man denjenigen Antheil Wasser, welcher zuletzt im Gefässe verbleibt und nur dazu gedient hat, den vorher darin gewesenen zu verdrängen und in der Batterie weiter vorzuschieben, durch Anwendung von comprimirter Luft als Druckmittel ersetzt. Eine für diesen Zweck erforderliche Luftleitung steht durch ein Ventil einerseits mit jedem Diffuseur, anderseits mit einer kleinen Luftcompressionspumpe in Verbindung. — Der Versuch die Diffusions-Batterie in einen einzigen Apparat (Robert's Einkörper oder „Einspanner"), zusammenzudrängen, scheint sich — namentlich behufs Saftgewinnung für Spirituserzeugung (s. d.) — bewährt zu haben. Der dadurch ermöglichte, ganz ununterbrochene und vollkommen selbstthätige Betrieb (Füllung und Entleerung eingeschlossen) hat unter Umständen, namentlich wenn die Entzuckerung nicht bis zur äussersten Grenze getrieben zu werden braucht,

grosse Vorzüge, andererseits aber ist die unvermeidliche Ausstattung dieses einen Gefässes mit mechanischen Vorrichtungen den einfacheren Diffusionscylindern gegenüber im Nachtheil. — Die Verbesserungen der neuesten Zeit bezwecken namentlich

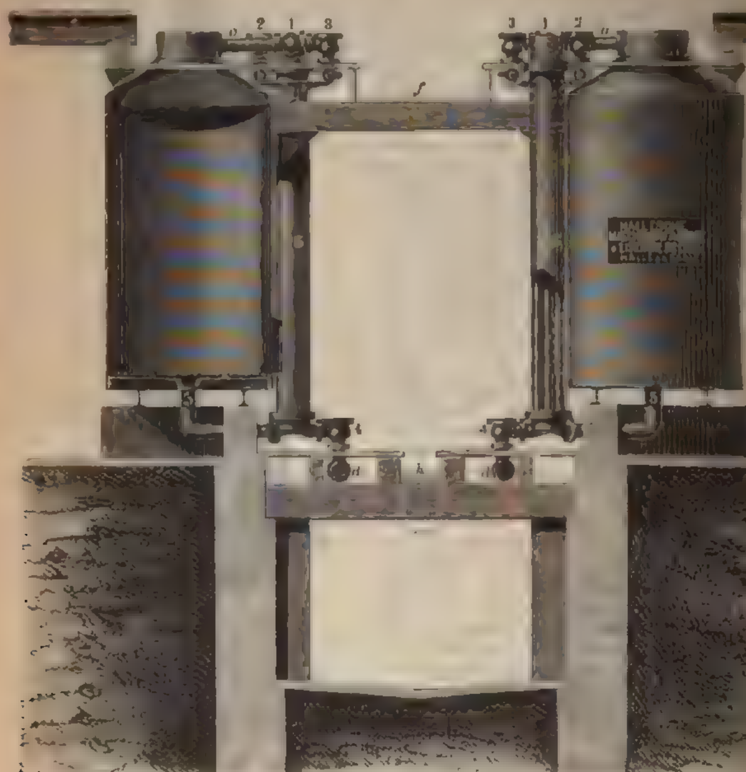


Fig. 22.

„ein schnelleres Arbeiten, um den Saft nicht zu lange in der „Batterie" zu lassen und ihn so vor dem Verderben zu schützen. Die Warmpfannen, in denen der Saft angewärmt wurde, hielt man für gefährlich, insofern sie dem zersetzenden Einfluss der Luft Raum gaben und verdrängte sie durch geschlossene Pfannen (Skala, Wolf

u. s. w.). Dann wurden zu diesem Zweck Gefässe, ähnlich den Robert'schen Verdampfapparaten (siehe dieselben) s. g. Calorisatoren in die Batterie eingestellt; in aller neuester Zeit hat man jeden „Uebersteiger," durch welchen der Saft aus einem Diffuseur in den nächstfolgenden tritt, in einen Calorisator umgewandelt und erwärmt den Saft nur vor dem Eintritt in ein neues Gefäss (Riedel). Vielfach werden auch Injectoren angewandt, durch welche man den Saft (gleichfalls in den Uebersteigern) durch direkten Dampf anwärmt (System Hochmann-Mehrle). Dantine und Urbanek umgeben die Diffuseure mit Heizmänteln und erwärmen so den ganzen Diffuseur und dadurch den Saft. – Die Batterie stellt man jetzt vielfach im Kreise auf, auch wohl auf einer Drehscheibe, damit die Schnitte aus der Schnitzelmaschine direkt in den Diffuseur fallen, (System Riedel) und ebenso an einem bestimmten Punkte wieder ausgepackt werden können. – Fig 22 zeigt Construktion und Aufstellung (in 2 Reihen) der Diffuseure. Die „Calorisatoren" sind mit 6 bezeichnet. Vom Boden eines jeden Gefässes geht das Abflussrohr 5 aus und mündet im unteren Theile des Calorisators, wo es in sieben „Wärmeröhren" sich theilt. Am Kopfende eines jeden Calorisators ist der Uebersteiger *a* angesetzt, welcher den Calorisator mit dem nächstfolgenden Gefässe verbindet. An der kreisförmigen Biegung trägt der Uebersteiger das liegende Absperrventil 1. Dicht unter dem Uebersteigerohr liegt die „Wasserrohrentour" *b* und die „Scheidepfannen-Rohrentour" *c*. Die Wasserrohrentour hat vor jedem Gefäss ein Ventil (2), die Scheidepfannentour ein solches (3). Zur Ableitung des Schnitzelwassers dienen die unterhalb an der vorderen Seite der Calorisatoren liegenden beiden Röhrentouren *d*, durch kurze Rohrstutzen, die durch die Ventile 4 dicht verschliessbar sind, stehen die Schnitzelwasser-Röhren mit dem unteren Ende der Calorisatoren in Verbindung. Die Heizung der Calorisatoren erfolgt durch in den Mantel derselben oben einströmenden Dampf. – Die oberen Mannlöcher der Gefässe sind von einem an beiden Reihen entlang laufenden Podium *e e* leicht zugängig, auf diesem liegt das Schienengleis, welches die Verbindung der Gefässe mit der Schnitzelmaschine herstellt. Ein zweites, von Querbalken getragenes Podium *f* gestattet die Ventile 1, 2, 3 leicht zu erreichen und zu übersehen. Von einem dritten Podium *g* werden durch eine mechanische Vorrichtung die erschöpften Schnitzel fortgeschafft. Zu diesem Zweck bewegt sich auf dem Boden einer vertieften Rinne *h* ein denselben bedeckendes endloses Gewebe. Die aus den unteren Mannlöchern herausgezogenen Schnitzel brauchen dann nur von dem Podium *g* in die Rinne *h* gekehrt zu werden, wo sie das endlose Gewebe fortführt.

Anstatt der Klusemann'schen Schnitzelpressen sind neuerlings verschiedene Construktionen empfohlen worden, welche namentlich eine grössere Leistungsfähigkeit und ein besseres Auspressen der Schnitzel erstreben; so von Rudolph & Comp. in Magdeburg und von Haase; endgültige Urtheile lassen sich darüber noch nicht fällen. Eine Zukunft scheint die Bergreen'sche Presse zu haben, da sie neben grosser Leistungsfähigkeit Schnitzel von (bis zu 18 Proc.) Trockensubstanz (nach Maercker) liefert

(Construktion siehe Zeitsch. f. d. Chem. Grossgew. II. 4 und III. 1. 2.)

*) **Diffussion getrockneter Rübenschnitzel**, s.g. „trockne Maceration" von Schützenbach. Bei dieser werden die in fingerlange und ebenso dicke Schnitzel zerschnittenen Rüben am Orte der Rübenkultur auf Darren getrocknet. Die Darren sind in einfachen, zur Erzeugung des erforderlichen Zuges hinreichend hohen, Gebäuden angebracht. Am dem Boden des Trockenhauses wird ein offenes Coksfeuer unterhalten, dessen Verbrennungsprodukte, gemischt mit der durch das Feuer erwärmten atmosphärischen Luft, ein, in halber Höhe des Gebäudes über den ganzen Raum aufgespanntes, Drahtsieb durchziehen und die auf demselben ausgebreiteten Rübenschnitte trocknen. Man stellt einen starken Zug her und schaufelt die Schnitzel häufig um. — Die Hauptschwierigkeit für das Verfahren liegt in der ungleichen Grösse der Schnitzel und in Folge davon in der Schwierigkeit, gleichmässig zu trocknen. Ein fehlerhaftes Trocknen bewirkt immer eine geringere Beschaffenheit der zu erzielenden Produkte. — Die getrockneten Schnitzel werden wie bei der Diffusion der grünen Schnitzel in der Hauptfabrik mit heissem Wasser (80—88°) unter Zusatz von Kalkmilch (entsprechend 4—6 Proc. Aetzkalk, auf Rüben berechnet) systematisch ausgelaugt.

3) *Reinigung des Saftes.* a) Entfasern. Die gegenwärtig zum Entfasern dienenden Vorrichtungen erreichen den Zweck nur unvollkommen, da die feineren Zelltrümmer von dem Siebe nicht zurückgehalten werden und einer Verkleinerung der Sieböffnungen dadurch Schranken gesetzt sind, dass sich dieselben rasch verstopfen und unwirksam werden. — Die Brauchbarkeit mancher Walzenpressen ist durch die Menge der Zellentrümmer, welche der so gewonnene Saft enthält, in Frage gestellt. Die einfachste Entfaserungs-Einrichtung bildet ein gewöhnliches Sieb (mechanisches Schüttelsieb), welches der Saft durchfliesst und auf welchem die Fasern zurückgehalten werden. — Der Lintz'sche Entfaserer besteht aus einer, in einem Kasten sich drehenden, Siebtrommel. Der Saft gelangt in den Kasten und dringt durch das Sieb hindurch in das Innere der Trommel; er wird von hier mittelst zweier Schöpfarme durch eine der beiden Axen der Trommel, welche hohl ist, hinausgeschafft. Die Fasern sammeln sich im Kasten an. — Bei dem Lincke'schen Entfaserer wird durch ein Bürstenwerk die von der Siebtrommel abgeschiedene Fasermasse ununterbrochen entfernt. — Sehring lässt den Saft durch Filterpressen strömen. — Der Lebinski'sche Entfaserer besteht in einem viereckigen, an Ketten etwas geneigt aufgehängten Rahmen mit seidenem Siebe, welcher durch einen Krummzapfen oder dergl. heftig geschüttelt wird (240 Umdrehungen in der Minute).

System Linard. Ist die Abscheidung des Saftes aus den

Rüben von der weiteren Verarbeitung desselben örtlich getrennt, (Reibereien) so wird der (durch Pressen gewonnene) Saft durch Absitzenlassen oder einfache Filtration möglichst von Fasern befreit und, um etwaigen Veränderungen vorzubeugen, vor seinem Eintritte in die Rohrleitung mit 1,0 bis 1,25 Proc. Kalk versetzt. Die Röhrenleitung liegt 0,8 m unter der Erdoberfläche. Man befördert den Saft durch eine Pumpe mit starkem Drucke (bei Bodenerhebungen bis zu 15 Atmosphären) mit einer Geschwindigkeit von 25 bis 30 cm in der Secunde nach der Hauptfabrik.

b) Scheidung und Saturation. Scheidung. In den neueren Fabriken wärmt man allgemein den Saft auf seinem Wege bis zur Scheidepfanne durch die Abhitze der Verdampfapparate in besonderen Apparaten (Vorwärmer, Vorwärmpfannen, Calorisatoren) vor. Dieselben ähneln den Robert'schen Verdampfapparaten (Fig. 258 S. 291), sind aber offen. Es sind Röhrenkörper, in den Röhren circulirt der Saft, um die Röhren spielt der Dampf; die Saftcirculation ist continuirlich, der warme Saft wird meistens durch kalten, von der Saftgewinnungsstation kommenden, verdrängt. Oft sind mehrere Apparate, um den Retourdampf besser auszunutzen, zu einem Systeme mit einander vereinigt. Der Saft wird hier je nach der Menge des zur Verfügung stehenden Dampfes auf 45—80° vorgewärmt.

Zur einfachen Scheidung (älteres Verfahren) wird der entfaserte Saft in kupfernen, in der Regel halbkugeligen Pfannen mit Doppelboden (um Dampf zur Heizung zuzuführen) auf ungefähr 86° erhitzt, dabei coagulirt das Eiweiss. Nun wird $^3/_4$—1 Proc. vom Rübengewicht möglichst reiner, alkalifreier Kalk zugesetzt. (Zum Kalklöschen und zum Mischen des Saftes mit der Kalkmilch verwendet man oft mechanische Vorrichtungen). Der Kalk selbst wird in trockner Form als Aetzkalk (indem man Saft zum Ablöschen anwendet) wie in Form von Kalkmilch zugesetzt. Die Temperatur des Saftes wird langsam bis zum Sieden gesteigert. Ein dichter fester Schlamm (Scheideschlamm), der Menge nach etwa dreimal so viel als der angewandte Kalk, scheidet sich auf der Oberfläche über dem klaren und weniger gefärbten Safte ab. Ein kleiner Theil eines feineren Schlammes hat sich auch am Boden der Pfanne abgesetzt; die Menge desselben schwankt mit dem Kalkzusatz und der Natur des Rübensaftes. Sondert sich der Scheideschlamm nicht ab, so war zu wenig oder zu viel Kalk zugesetzt. Bei Mangel an Kalk wird der Saft nicht ganz klar, und giebt bei der weiteren Verarbeitung unreine Produkte; bei Ueberschuss von Kalk giebt der Schlamm keine feste Decke, sondern geht grossentheils zu Boden und nimmt ein grösseres Volum ein. — Der durch Heber oder Ventile vom Safte getrennte Schlamm war früher

schwer zu entsaften. Dies geschieht jetzt allgemein (möglichst heiss) durch die Filterpresse (Trinks, Danek u. A.). Ein Aussüssen des Schlamms ist nicht vortheilhaft.

Saturation (älteres Verfahren). **Die Behandlung des klaren Saftes geschieht mit (durch Luft, namentlich Stickstoff verdünntem) Kohlendioxyd.** Früher arbeitete man in den s. g. Kleeberger'schen Kästen, in denen eine möglichst lange und innige Berührung von Saft und Kohlendioxyd erstrebt wurde, jetzt verwendet man einfache cylindrische Behälter, sogenannte Saturationspfannen, welche mit Dampfschlangen zum Erhitzen und mit vielfach gekrümmten, durchlöcherten Röhren zum Einleiten des Kohlendioxyds versehen sind.

Zur Erzeugung dieses letzteren dient noch vieler Orten (aber nur da, wo die ältere Scheidung und davon getrennte Saturation beibehalten ist) der Kindler'sche Kohlensäureofen. In demselben verbrennen Coaks oder Holzkohlen, oder ein Gemisch von beiden in einem schachtförmigen, sich oben verjüngendem Raume. Die Zufuhr von Luft in den Ofen wird durch eine Pumpe unterstützt. Der Schacht nimmt den Brennstoff an seiner obern Mündung auf, er ist während des Betriebs dicht geschlossen; unten, an der weitesten Stelle des Schachtes befinden sich zwei senkrechte Roste. In dem Masse wie hier die Kohle verbrennt, rutscht von oben neues Brennmaterial nach. Das Kohlendioxyd tritt nahe der obern Schachtmündung aus. Es gelangt zur mechanischen Reinigung und Abkühlung zuerst in einen, mit ungebrannten Kalksteinen angefüllten Raum, dann zur weiteren Reinigung von etwa noch mitgerissener Asche und von Schwefeldioxyd (welches jedoch nicht ganz zu entfernen ist) in ein mit Wasser gefülltes Waschgefäss (Laveur), und von hier in die Saturationsgefässe. — Vorzüge des Ofens sind die unveränderliche Dicke der glühenden Kohlenschicht, welche in einem bestimmten Verhältnisse zu der durchgesaugten Luftmenge stehen und daher ein an Kohlendioxyd stets gleichmässig reiches Gas liefert. Nachtheile sind die unvermeidlichen Schwankungen des Gasstromes. Häufig ist auch der Strom der Luft so stark, dass das Gas nur 5 bis (höchstens) 10 Proc. Kohlendioxyd enthält und dann zur Erzielung der gewünschten Wirkung nicht ausreicht. Stammer empfiehlt daher den seitlichen Kanal, durch den die Luft eingesogen wird, zu schliessen, den Verbrennungsraum aber oben zu öffnen und ihn erheblich zu erweitern, dann fände die Verbrennung von oben nach unten in einer so hohen Schicht Kohlen statt, dass der grösste Theil des einströmenden Sauerstoffes in Kohlendioxyd verwandelt würde. — In neuerer Zeit (stets bei den neueren Verfahren) bedient man sich an Stelle des Kindler'schen Ofens entweder besonderer, zur Verbrennung grosser Kohlenmengen eingerichteter Oefen, oder (meist) verknüpft die Gewinnung des Kohlendioxyds mit der von Kalk. In den Kalkofen wird das Kohlendioxyd theils durch Verbrennung der zur Feuerung benutzten Kohle, theils durch die Zersetzung des Kalksteins in erforderlicher Menge und Stärke erzeugt. Ein in Deutschland weit verbreiteter und vielfach praktisch

erprobter Ofen dieser Art ist der von Witzleben. Derselbe hat drei Feuerungen, unter denen sich drei Oeffnungen zum Herausziehen des gebrannten Kalks befinden. Der Kalk wird durch eine leicht verschliessbare Oeffnung eingefüllt. Das Gas tritt in einen eigenthümlichen Reinigungsapparat, es muss hier, in einem Cylinder, eine kegelförmig ausgebreitete Wasserfläche passiren. Nachdem das Gas gereinigt ist, tritt es zur nochmaligen Waschung in den

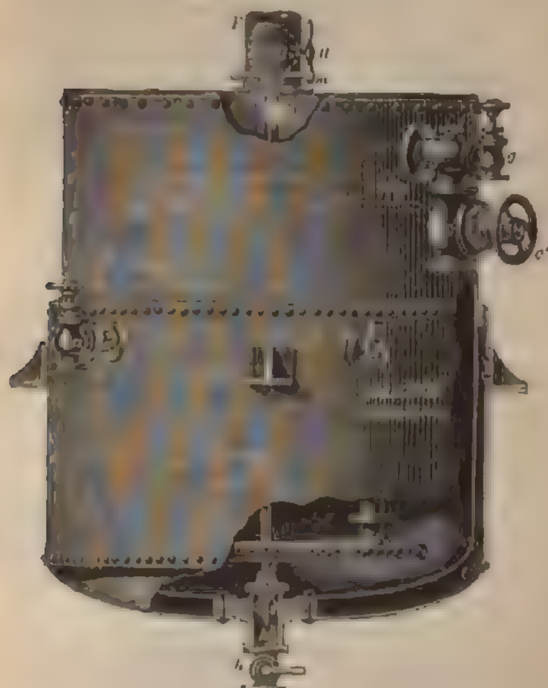


Fig. 23

Laveur. — Die Pumpe, welche das Kohlendioxyd fortsaugt, pflegt als selbstständige Maschine mit direktem Dampfbetriebe in der Nähe der Saturations-Gefässe aufgestellt zu werden. Neuerdings ersetzt man die Pumpen vielfach durch Körting'sche Dampfstrahlgebläse, welche den Vorzug leichterer Aufstellung und grösserer Billigkeit besitzen. — Es ist (bislang erfolglos) vorgeschlagen das Kohlendioxyd durch Einwirkung von überhitztem Dampf auf Kalk-

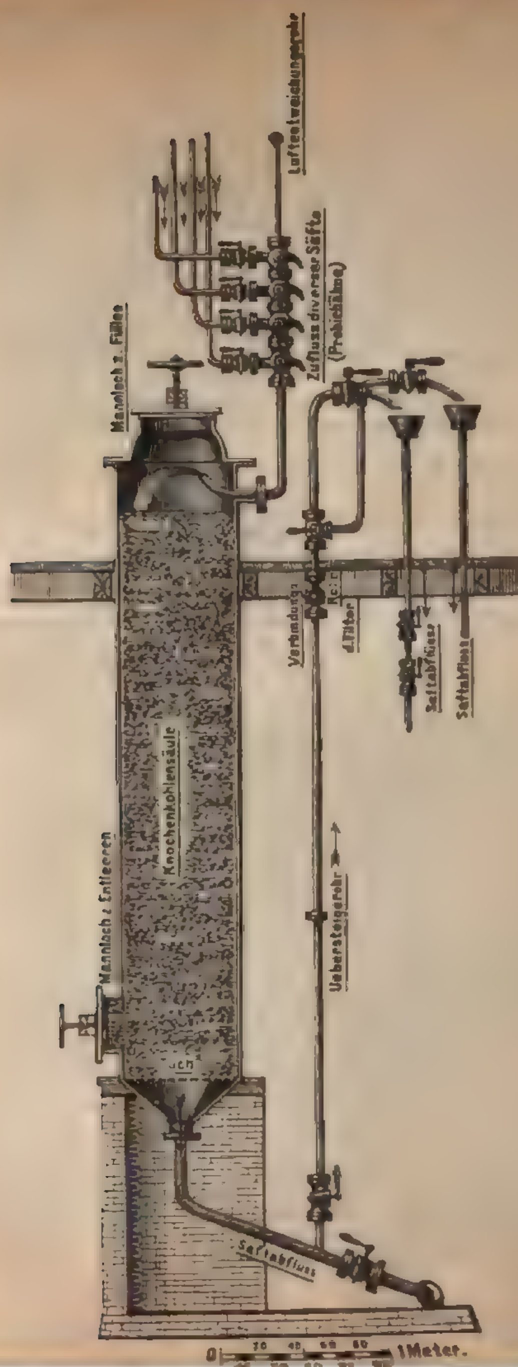
stein darzustellen und dadurch ein reineres Erzeugniss zu gewinnen Ebenso erfolglos ist der Vorschlag geblieben, das Kohlendioxyd zu verwenden, welches bei der Gährung zuckerhaltiger Stoffe entweicht. — Der **Saturationsschlamm** wird wie der **Scheideschlamm** in Filterpressen entsaftet.

Die Ausführung der **doppelten Saturation** gleicht in den einzelnen Theilen der der einfachen. Man verwendet das erste Mal 0,2—1,5 Proc. Kalk.

Die **Schlammsaturation** findet in viereckigen (auch runden) Kasten, bei mittlerer Temperatur unter **Anwendung** von viel (bis 3 und 4 Proc. vom Rübengewicht) Kalk statt. Der sich bildende Zuckerkalk wird sofort zersetzt, wobei das niederfallende Calciumcarbonat fremde Stoffe mit zu Boden reisst. Anfangs lasst man das Kohlendioxyd nur langsam einwirken, um die Bildung des Zuckerkalks zu verlängern. Bei den beiden neueren Verfahren ist ein an Kohlendioxyd reicheres Gas erforderlich. Fig. 23 zeigt den Apparat, in dem gegenwärtig fast allgemein Scheidung und Saturation vorgenommen werden. *A* bezeichnet das Untertheil der Pfanne, *B* die Zarge, *C* den Dampfmantel, *F* das Dunstabzugsrohr mit Drosselklappe *G*, *H* das Handrad der Drosselklappe, *a a'* die Einströmung des Dampfes in den Mantel, *b'* den Lufthahn des Dampfmantels, *c' d e* das Kohlensaurerohr, *f* das Kopfstück mit Dampfventil, *g*, *h h'* die Ablassstutzen, *i* das mit Gummi gedichtete Messingventil, *k l m* die Spindel, Führung und das Handrad des Ventils, *n* das Ablassrohr des Condensationswassers. — — Der in grosser Menge erhaltene **Saturationsschlamm** wird in Filterpressen mit Dampf oder Wasser behandelt. Die dabei bleibenden Presslinge laugt man, da ein Aussüssen in den Pressen nicht vortheilhaft ist, (planmässig) aus (Bodenbender). In vielen Fabriken findet man das Auslaugen zu umständlich und presst deshalb die mit Wasser angemaischten Schlammpresslinge nur mit hydraulischen Pressen; der erfolgende Saft ist von gleicher Güte und Stärke wie der entsprechende Scheidesaft. In anderen Fabriken ist jedoch auch dieses Verfahren wegen der Höhe der Kosten aufgegeben. Neuerdings soll es gelungen sein, durch eigenthümlich construirte Filterpressen (mit Einlage von plastischer Kohle) den Schlamm fast vollständig mit einem Minimum von Waschflüssigkeit abzusüssen (Drevermann).

Filtration. Man arbeitet nach 2 Systemen. Entweder (rationelleres Verfahren) wird der Dünnsaft, (also vor dem Verdampfen) und der Dicksaft (also nach dem Verdampfen) jeder für sich in gesonderten, verschiedenen Apparaten filtrirt; oder alle Filter werden gleichmässig zuerst eine zeitlang mit Dicksaft, dann eine zeitlang mit Dünnsaft beschickt. Man wendet also in diesem Falle für letzteren niemals frische Filter, sondern nur solche an, welche schon eine zeitlang für Dicksaft gedient haben und für die Filtration von diesem unbrauchbar geworden sind.

Die **Filter** (Säulen) bestehen aus geschlossenen, eisernen Cylindern (4—6 m hoch, 0,6—1,0 m Durchmesser, von 2 bis 45 cm Inhalt) die mit einem, mit Zeug belegten Siebdoppelboden versehen und mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind (Fig. 24). Sie werden mit boh-


Mannloch z. Entleeren
Mannloch z. Füllen
Knochenkohlensäule
Saftabfluss
Uebersteigerohr
Verbindungs
Rohr
d. Filter
Zufluss diverser Säfte
(Probirhähne)
Luftentweichungsrohr
Saftabfluss
Saftabfluss
0 20 40 60 80 1 Meter.

nengrossen Stücken von Knochenkohle (Spodium) gefüllt. Um planmässig arbeiten zu können sind mehrere Filter zu einer Batterie vereinigt. Da die Knochenkohle um so kräftiger wirkt, je höher die Temperatur ist, so werden die Filter vor jeder Operation „gedämpft" und der Saft gelangt heiss zu ihnen. Sie bleiben während der Wirksamkeit stets mit Saft gefüllt. — Das Verdrängen der letzten Theile Saft aus der Kohle, kann nur durch Aussüssen mit Wasser geschehen. Da nun, je länger man das Auswaschen fortsetzt, das Auswaschwasser (Süsswasser) immer verdünnter wird und von den durch die Kohle absorbirten fremden Körpern immer mehr wieder aufnimmt, so ist bei einer gewissen Verdünnung die Wiederverarbeitung der Süsswasser zu Saft nicht mehr lohnend. Das Absüssen selbst geschieht meist durch heisses, in seltenen Fällen durch kaltes Wasser.

Zur Wiederbelebung (Regeneration) der Knochenkohle (bereits Bd. 1, 127 besprochen), wird jetzt fast allgemein die s. g. nasse Gährung verwandt. Man arbeitet in allen Abschnitten des Verfahrens mit besonderer Sorgfalt, besonders beim Waschen und beim Glühen. Zum Entgypsen wird Soda nicht ausgedehnt verwandt (Scheibler), viele Fabrikanten ziehen Aetznatron vor; in der Wirkung dürften beide Mittel gleich sein. — Zum Waschen bedient man sich fast allgemein der Klusemann'schen „Wäsche", welche die übrigen mehr und mehr verdrängt hat. Dieselbe besteht aus einem eisernen, durch niedrige vertikale Zwischenwände in Abtheilungen getheilten Troge, welcher geneigt aufgestellt ist und am tiefstgelegenen Ende mit Kohle beschickt und dann mit Wasser gefüllt wird. Durch sämmtliche Abtheilungen geht eine Achse, welche mit drei schaufelartigen Armen besetzt ist. Diese Arme bewegen die Kohle durch die einzelnen Abtheilungen hindurch vorwärts, dem immer reineren Wasser entgegen und befördern dieselbe schliesslich hinaus. Bei der Schulz'schen Waschmaschine (auch bewährt) wird das Spodium aus dem Waschwasser zweiundzwanzig- oder zweiunddreissigmal herausgehoben und fällt dann von einer Höhe von mehreren Fuss immer wieder zurück; der hierdurch bewirkte Schlag des Spodiums auf das Wasser, so wie das Untersinken desselben im Wasser soll eine besonders starke Reinigung zur Folge haben. Vielfach ist auch noch die Hoffmann'sche Waschmaschine (von Holz), nach ähnlichem Princip wie die Schulz'sche construirt, im Gebrauch; sie zeichnet sich durch geringeren Verschleiss der Kohle aus. — Vor dem Glühen wird die Kohle jedesmal auf gewöhnlichen Darrplaten gedarrt. — Der zum Glühen der Knochenkohle in den meisten deutschen Fabriken dienende, mehrfach verbesserte Schatten'sche Ofen enthält 40 bis 60 gusseiserne Röhren zur Aufnahme der Kohle. Eingelegte, gusseiserne Platten zwingen die Feuergase zu einem gewundenen, alle Röhren bestreichenden, Wege. Der Hauptfehler des Schatten'schen Ofens besteht in der mangelhaften Beseitigung der gasförmigen Glühprodukte (Scheibler). Bei einigen Oefen (z. B. dem von Langen und dem von Ruelle, in Frankreich und Belgien benutzt) findet zur gleichmässigen Erhitzung der Kohle eine (mechanische) Bewegung derselben innerhalb der Cylinder statt. Die Füllung und Entleerung ist häufig selbstthätig

und der Betrieb ein ununterbrochener. — Nach häufiger Wiederbelebung verliert die Knochenkohle schliesslich ihre Wirksamkeit. Einmal wird der fein vertheilte Kohlenstoff, weil der Luftzutritt beim Glühen niemals vollkommen abgehalten werden kann und weil ausserdem stets in der Kohle selbst Stoffe zugegen sind, welche Sauerstoff an dieselbe abgeben, immer mehr verbraucht. Ferner sintert das mineralische Gerippe nach und nach etwas zusammen, wodurch die Poren und damit die wirksame Oberfläche immer kleiner werden. [Das Eigengewicht einer Raumeinheit Kohle ist daher ein Mass für ihr Alter.] Endlich lassen sich die bei der Filtration aufgenommenen Stoffe niemals ganz vollkommen wieder aus der Kohle in Form von Lösungen oder von Gasen entfernen, in Folge dessen sich die Poren mit der Zeit verstopfen.

Es sind vielfach neue Verfahren zur Wiederbelebung der Knochenkohle aufgetaucht, jedoch ohne günstigen Erfolg. Ueber das Eissfeldt'sche Verfahren, welches die organischen aufgenommenen Bestandtheile, so wie den Gyps u. s. w. durch Ammoniak zu entfernen bezweckt (für welches auch Pfleger und Divis die Priorität in Anspruch nehmen) siehe Bd. I. 128. Dasselbe hat in der Praxis den Erwartungen nicht entsprochen, die mit Ammoniak behandelte Kohle hat auf die Dauer der Gährung so wie einer Glühung nicht entbehren können. Krieger will die Entfernung des Calciumcarbonats durch mit Kohlendioxyd imprägnirtes Wasser bewirken, der bis jetzt erzielte Erfolg spricht für das Verfahren. — Banse kocht die Kohle nur mit Wasser (Brüdenwasser) und zwar so lange bis das Wasser nicht mehr gefärbt abläuft; er will dadurch alle fremden Stoffe entfernen; Gährung oder Anwendung von Chemikalien findet nicht statt, wohl aber eine Glühung. Das Verfahren wird von vielen Seiten gelobt, übrigens sprechen sich auch Autoritäten (Scheibler, Schulz) gegen dasselbe aus.

Einkochen des Saftes. Allgemeines. Die Concentration des (filtrirten) Saftes, muss wegen der Zersetzlichkeit desselben rasch und bei möglichst niedriger Temperatur geschehen. — Das ursprüngliche Verfahren, mit direktem Feuer in s. g. Kipp- oder Schaukelpfannen zu arbeiten (dieselben liessen sich, um sie rechtzeitig entleeren zu können, leicht umkippen), ebenso die Anwendung von indirektem Wasserdampfe in offenen Gefässen, oder das Durchpeitschen des Saftes mit erhitzter Luft u. s. w. sind wegen der Gefahr der Ueberhitzung allgemein aufgegeben. Gegenwärtig verdampft man allgemein, um die Temperatur möglichst niedrig halten zu können, im luftverdünnten Raume und zwar mittelst indirekten Dampfs. Die Luftverdünnung wird durch eine Luftpumpe, oder durch Abkühlung und Verdichtung des aus dem Verdampfungsgefässen entweichenden Wasserdampfes (mittelst eines feinen Wasserregens) oder durch Anwendung einer über barometerlangen Röhre zur Abführung des Condensationswassers bewirkt. In der Regel verwendet man mehrere dieser Einrichtungen gleich-

zeitig, eine allein ist ungenügend. Der abkühlende und den Wasserdampf verdichtende Regen ist z. B. deshalb nicht ausreichend, weil durch ihn immer wieder Luft in den Apparat eingeführt wird. Wenn die Luftpumpe zugleich, oder nachdem sie im Apparat eine Luftleere erzeugt hat, das Condensationswasser absaugt (dann ist das Barometerrohr entbehrlich), so heisst sie „nasse" Luftpumpe.

a) Verdampfen des Dünnsaftes zu Dicksaft. Hierbei hat man eine erhebliche Ersparniss an Brennstoff dadurch erzielt, dass mehrere in der Regel zwei Apparate (Körper) (ein dritter pflegt als „Reserve" vorhanden zu sein) so mit einander verbunden sind, dass der durch die Verdampfung im ersten (Dünnsaftkörper) gebildete Dampf (Saftdampf) noch zur Verdampfung des unter weit niedrigerem Drucke stehenden und daher bei niedrigerer Temperatur siedenden Saftes im zweiten (Dicksaftkörper) verwandt wird. Der zum Verdampfen im ersten Körper verwandte Dampf braucht, da in diesem ja der Luftdruck und somit der Siedepunkt erniedrigt ist, auch keine sehr hohe Temperatur zu besitzen. Man benutzt im Allgemeinen die Retourdämpfe der Dampfmaschinen, welche in einem besondern Gefässe („Krebs") mit Sicherheitsventil gesammelt werden. Erforderlichenfalls lässt sich auch direkter Dampf verwenden. Die Verdampfapparate sind von Rillieux erdacht, welcher sie in Gestalt liegender Dampfkessel anwandte, die Heizröhren der Kessel dienten zum Durchströmen für den Heizdampf, Tischbein führte diesen Apparat 1850 in Europa ein. Robert stellte dann die Körper senkrecht auf und brachte innerhalb derselben zwei, durch zahlreiche Röhren verbundene Scheidewände an, zwischen die der Heizdampf, die Röhren umspielend, geleitet wird, während der Saft in denselben, vermöge der verschiedenen in ihm herrschenden Temperatur, auf- und absteigt und sich vortrefflich mischt. Tischbein änderte seinen Apparat dann ebenfalls in einen stehenden um. Neuerdings werden die Körper, da sie leistungsfähiger und leichter zu reinigen sind, nur stehend genommen. — Fig. 25 zeigt einen gebräuchlichen Zwei-Körperapparat, zur Hälfte im Durchschnitt, zur Hälfte in äusserer Ansicht dargestellt. *A* ist der Dünnsaft-, *B* der Dicksaftkörper. Beide haben im Wesentlichen gleiche Einrichtung. Sie sind durch zwei horizontal liegende Böden *a b* in einen unteren, mittleren und oberen Raum getheilt. Durch die beiden Böden geht zunächst das mittlere, etwa 30 cm weite Rohr *c*, ausserdem sind 250—300 etwa 5 cm weite, oben und unten offene Messingröhren *d d* in die beiden Böden hermetisch schliessend eingesetzt, so dass der untere und obere Theil des Apparates frei mit einander communiciren. Sie bilden den Saftraum, während der mittlere der Heizraum ist. In diesen tritt durch das Ventil 1 der Retourdampf der Maschine (durch das Ventil 2 kann erforderlichenfalls directer, vom Kessel kommender Dampf zugelassen werden). [Obgleich während

der Verdampfung nur der Dünnsaftkörper mit frischem Dampf geheizt wird, so hat doch auch der Dicksaftkörper beide Dampfleitungen, um unter Umständen mit letzterem, unabhängig vom Dünn-



Fig. 25.

saftkörper, allein arbeiten zu können.] Der Dampf umspült im Heizraume die sämmtlichen mit Saft gefüllten Röhren und wirkt daher auf eine sehr grosse Heizfläche. — Die Füllung mit Dünnsaft erfolgt durch das Doppelventil 3. Von diesem zweigen sich die beiden Röhren *e e'* ab, von denen *e* den Saft in den Dünnsaftkörper, *e'* in

den Dicksaftkörper leitet. Während des Verdampfens bleibt *e'* geschlossen. Beide Röhren treten in die beiden Verdampfkörper ein, gehen durch das weite centrale Rohr *c* hindurch, gabeln sich im untern Raume, dicht über dem Boden, und lassen so den Saft durch die beiden, etwas aufwärts gekrümmten Röhren *f f* ausfliessen. *g* bezeichnet drei übereinander befindliche „Glasaugen“; an der entgegengesetzten Seite liegt ein Glasauge *g'*, vor dem eine Lampe angebracht ist, um das Innere des Apparates zu erhellen und durch *g* beobachten zu können. Die beiden Röhren *h* an der tiefsten Stelle des Bodens dienen zum Ablassen und Entleeren des Saftes. Jede der beiden Röhren ist durch ein Ventil 4 absperrbar, so dass man aus dem Dicksaftkörper Saft abziehen kann, ohne den Saftstand im Dünnsaftkörper zu vermindern. Auf das vom Dünnsaftkörper kommende Rohr *h* ist das Rohr *k* gesetzt, welches das Ventil 5 trägt und durch ein weiteres Rohr *l* mit dem Rohre *e'* in Verbindung steht. Durch dieses Rohr erfolgt der Uebertritt des Saftes aus dem Dünnsaft- in den Dicksaft-Körper. *m* ist ein Thermometer, dessen Quecksilbergefäss in den Dampfraum reicht, *n* ein Federbarometer (Vacuummeter), *o* ein kleiner mit Hahn verschliessbarer Trichter (Butterhahn) zum Einlassen von Fett (bei zu stürmischem Kochen), *p* ein Probenehmer, *q* sind Mannlöcher. — In dem Dom *C* befindet sich, von einer Kappe *E* überspannt, der weite offene Rohrstutzen *D*. Die aus *D* hervorströmenden Dämpfe werden hier von dem grösseren Theile des in die Höhe spritzenden Saftes befreit. Dieser stösst nämlich gegen die Decke der Kappe *E*, fliesst an deren Wandung herab und läuft durch Oeffnungen, welche sich zwischen *D* und der inneren Wandung des Domes *C* befinden, in den Apparat zurück. Der Saft gelangt aus dem Dünnsaftkörper entweder durch das Rohr *F* direct in den Condensator, oder durch das Rohr *G* in den Heizraum des Dicksaftkörpers. Ersteres geschieht nur, wenn der Dicksaftkörper kalt gelegt werden soll. Das Rohr *G* leitet den Dampf in den Uebersteiger *H*, in dem sich das mit der Kappe *K* überspannte Ableitungsrohr *J* befindet, der Dampf muss daher seinen Weg um die Kappe herumnehmen, ehe er durch *J* entweichen kann. Die auf der Oberfläche der Kappe aufprallenden Safttheilchen fliessen an deren äusserer Wandung herab und werden gelegentlich in den Dünnsaftkörper zurückgelassen. So tritt der möglichst vom Saft befreite Dampf des Dünnsaftkörpers in den Heizraum des Dicksaftkörpers, circulirt hier zwischen dem Röhrensystem, wie im Dünnsaftkörper, und wird dabei zum Theil als „Brüdenwasser“ condensirt. Der nicht verdichtete Dampf und das Brüdenwasser werden durch das Rohr *r* abgeführt, bzgw. abgesogen. — Die Dämpfe des Dicksaftkörpers steigen aus dem Dom *C* durch das Rohr *F* und *L* in den Hodek'schen „Saftfänger“ *M*. Dieser unterscheidet sich von dem Uebersteiger *H* nur dadurch, dass sein Querschnitt ein weit grösserer ist und dass in denselben drei gelochte Platten *s s s* in etwas geneigter Richtung eingesetzt sind, wodurch der Dampf eine vollständige Befreiung von Saft (durch *t t t* entfernbar) erfährt. Aus dem Saftfänger tritt der Dampf durch das Rohr *N* in das verticale Rohr *O* ein, welches luftdicht schliessend in der weiteren

Hülse *P* steckt und in der durch die punktirte Linie angedeuteten Länge in diese hineinragt. An dem unteren Theil dieser Hülse ist das Fallrohr *Q* (10 m lang) angesetzt, es taucht mit seinem unteren Ende in einen Brunnen oder in ein mit Wasser gefüllt gehaltenes Gefäss. Durch das Rohr *R*, welches sich in der Axe des Rohres *O* befindet und im Innern von *O* mit zahlreichen feinen Löchern durchbohrt ist, wird kaltes Wasser in den Dampf eingespritzt, welches den Dampf zu tropfbar flüssigem Wasser niederschlägt und so den vom Dampf ausgeübten Druck beseitigt. Um diese vom Wasser gelöste Luft fortzuschaffen, ist der am oberen Theil der Hülse *P* befindliche Rohrstutzen *S* durch eine Röhrenleitung mit einer doppeltwirkenden s. g. trockenen Luftpumpe verbunden (im Gegensatz zur nassen Luftpumpe, welche sowohl das Condensationswasser wie die Luft absaugt, s. S. 292). Durch Probenahmen (s. u. beim Verkochen) wird der Verlauf beaufsichtigt [Kalk, welcher sich mitunter in den Körpern absetzt, beseitigt man durch verdünnte Salzsäure].

b) Verkochen des Dicksaftes. Nachdem der noch gefärbte Dicksaft zum zweiten Male die Filter durchlaufen hat (s. Filtration) wird er in dem „Maassgefässe", einem Behälter aus Eisen, gesammelt und gelangt von hier aus als „Klärsel" (vielfach auch noch Dicksaft genannt) zum Verkochen in das „Vacuum" oder den „Apparat". Der Siedepunkt ist hier von 115—120° auf 50—60° herabgegedrückt. Das Vacuum Fig. 26 ist den „Körpern" (S. 294) ähnlich gebaut, ein oben halbkugelig, unten flacher gewölbter Behälter, der zur Dampfheizung mit einem Doppelboden oder (besser) mit Dampfschlangen versehen ist. Er besteht auch wohl aus einem oben und unten gewölbten Cylinder mit mehreren über einander liegenden, getrennt heizbaren Schlangen, so dass man bei jedem Stande des Saftes unterhalb der Oberfläche und so ohne Zersetzung heizen kann. Die in französischen Rohzuckerfabriken gebräuchlichen Kochapparate sind aus Eisen gebaut und bestehen aus einem cylindrischen Hauptheile mit gewölbtem Ober- und Untertheile ohne Doppelboden, die Erhitzung geschieht mit 4—6 Schlangen. Die Luftverdünnung wird bei allen Vacuumapparaten wie beim Verdampfen ausgeführt; die Uebersteiger und andere Nebenapparate sind wie dort eingerichtet. Wasserstandszeiger lassen sich der Dickflüssigkeit wegen nicht mehr anbringen. Ferner besitzt das Vacuum Barometer, Thermometer, Lufthahn und Sonde, die letztere eine sinnreiche Einrichtung, um fortwährend Probe entnehmen („ziehen") zu können ohne der Luft Zutritt in den Apparat zu gewähren; ausserdem ist auch hier ein Gefäss, um Fett, Paraffin (gegen Schaumbildung s. u. verwandt) einzuführen, vorhanden. An der tiefsten Stelle des Apparates befindet sich die, durch einen Hebel verschliessbare Abflussöffnung. — Fig. 26 giebt die äussere Ansicht eines runden kupfernen Vacuums, in dessen Saftraum *A* die durch punktirte Kreise angedeuteten beiden Schlangen *B* und *C* liegen. Der eigentliche Boden ist mit einem Dampfmantel umgeben, wodurch der Dampfraum *D* gebildet wird. Der Dom *E* ist von gleicher Ein-





richtung wie beim Verdampf-Apparat und communicirt mit dem Hodek'schen Saftfänger *F*, von welchem der Dampf in den Condensator *G* gelangt. Ventil 1 versieht die erste Schlange, Ventil 2 die zweite Schlange mit directem Dampf. Das Ende der ersten Schlange tritt zwischen den mit 4 und 5 bezeichneten Ventilen aus dem Apparat und ist durch einen Stutzen und Flanschverschraubung mit dem horizontalen Rohr *a*, welches zwischen Ventil 4 und 5 liegt, verbunden. Der aus der ersten Schlange austretende Dampf kann unter Benutzung der Ventile 3, 4, 5 I) in die zweite Schlange, II) in den Dampfsammler oder in einen Dampftopf, III) in den Doppelboden oder Dampfmantel geleitet werden. Das Ende der zweiten Schlange mündet in ein m Rohrstutzen in das zwischen den Ventilen 6 und 7 liegende Rohrstück. Der aus der zweiten Schlange kommende Dampf kann unter Benutzung der Ventile 6 und 7 dem Dampftopf oder dem Doppelboden zugeführt werden. *h h* sind Glasaugen zum Beobachten, *i* ein Glasauge zur Beleuchtung, *k* ein Luft oder Butterhahn, *l* ein Barometer, *m* ein grosses Mannloch zum Reinigen, *n* ein Entleerungsstutzen, derselbe geht durch die beiden Böden hindurch und ist ausserhalb des Apparates durch das Ventil *o* verschlossen, letzteres wird von dem zweiarmigen Hebel *p*, dessen Drehpunkt bei *q* liegt, getragen. Mit dem anderen Ende des Hebels ist die Stange *r*, welche mit einem Schraubengewinde versehen sich in der feststehenden Schraubenmutter *s* dreht, verbunden. Wird diese Stange mittelst des Handrades *t* in die Höhe geschraubt, so nimmt sie das Ende des Hebels *p* mit, in Folge dessen löst sich das Ventil *o* aus seinem Sitz und die Oeffnung des Entleerungsstutzens *n* wird frei, *u* ist der Stecher oder die Sonde, *v* der Rückfluss aus dem Saftfänger, *w* das Einspritzrohr im Condensator, *x* das Fallrohr für den Abfluss des Wassers, *y* die Verbindung mit der trockenen Luftpumpe.

Betrieb. Das Klärsel lässt sich (in Folge der im Apparat herrschenden Luftverdünnung) „einsaugen." In dem Maasse als Wasser verdampft, zieht man Saft nach, sodass der Apparat immer zu $^2/_3$ gefüllt ist. War der Saft ungenügend geschieden, d. h. mit zu wenig Kalk behandelt, so kocht er stossweisse, schäumt stark und steigt leicht über. Man muss dann langsam und unter erhöhtem Druck arbeiten. Wurde dagegen der Kalk beim Saturiren sehr unvollständig beseitigt oder sind noch erhebliche Mengen von Alkali zugegen, so hört plötzlich das Sieden und Verdampfen auf (tritt häufig Caramelbildung ein); der Saft kocht „schlecht" oder „fett". Kalk und Alkali sind entweder mit Zucker, oder mit s. g. Pectinstoffen verbunden. Im ersteren Falle wird die schädliche Wirkung durch Zusatz irgend einer Säure (am geeignetsten ist Phorphorsäure, die man am besten vor der zweiten Filtration zugiebt) bis zur Sättigung des Alkali oder Kalks aufgehoben. Dem durch die Anwesenheit von Pectin- oder Gummi-Verbindungen bedingten Unzuträglichkeiten lässt sich nur durch Verstärkung der Filtration abhelfen. Neuerdings versetzt man das Klärsel während des Verkochens mit wässriger schwefliger Säure (Seyferth) und erreicht dadurch eine Zersetzung der noch vorhandenen Farbstoffe, der Calcium- und Alkaliverbindungen. — Beim Blankkochen werden die Wellen in dem Maasse als das

Klärsel sich concentrirt schwerer, träger und abgerundeter, tritt Schäumen ein, so lässt man etwas Paraffin zufliessen. Das Ende des Vorgangs wird an der durch den Probestecher genommenen Fadenprobe ermittelt. Eine kleine Menge Saft zwischen den Fingern zu einem Faden ausgezogen muss bei einer bestimmten Länge in der Mitte abreissen, das obere Ende soll sich hierbei hakenförmig zusammenziehen. Wird der Faden zu lang, so ist der Saft zu stark concentrirt. Auch aus der Grösse, Dauer und Wandungsdicke von Bläschen (am Irisiren erkannt), die man dadurch mit einer Saftprobe erzeugt, dass man gegen einen schwach damit benetzten Schaumlöffel bläst, ist die Beendigung des Vorgangs zu erkennen. Sobald dieser eingetreten, wird der Luft Zutritt in den Apparat gewährt, die Füllmasse sofort abgelassen, der Apparat darauf von neuem „evacuirt" und gefüllt. – Beim Kochen auf Korn saugt man anfangs erst bis zur Bedeckung der untersten Schlange Klärsel ein und arbeitet unter 10—11 cm Barometer-Druck mit Dampf von 5 Atmosphären (150° C.), man zieht darauf so lange nach, immer noch bis zu derselben Höhe, bis das Klärsel von 60° Sacch. auf 70—72° concentrirt ist. Nun wird der Druck im Apparate auf 25 cm Bar., die Temperatur des Heizdampfes auf 122° C. (2 Atmosphären) herabgedrückt und dadurch die Verdampfung verlangsamt. Während dessen füllt man den Apparat allmählich weiter und heizt die oberen Schlangen. Nach entsprechender Concentration wird der Druck wieder auf 5—7 cm Bar. Druck erniedrigt, wobei bald die Ausscheidung von Krystallen beginnt. Nun wird soweit nachgesogen bis der ganze Apparat „breiig" erfüllt ist. Nach 7—8 Stunden ist der Vorgang beendigt. [Je nach dem Reinheitsgrade der Säfte erfährt das Verfahren Aenderungen u. s. w.] — Der seit einigen Jahren in den Handel kommende sehr reine Krystallzucker wird aus vollkommen tadelloser Füllmasse mit möglichst günstigem Verhältniss zwischen Zucker und Nichtzucker, welches man vielfach durch „Einwerfen" (s. o.) erreicht, dargestellt. Die Masse darf nicht zu weit herunter gekocht werden, die Krystalle müssen stets frei schwimmen; je länger man das Verkochen hinzieht, um so grösser werden nachher die Krystalle.

Verarbeitung der Füllmasse. Melisarbeit. Gegenwärtig verwendet man dazu nur noch auf Korn gekochte Füllmassen. Zur Complementirung des gelben Farbentons wird der Zucker häufig mit Ultramarin gebläut. Dies geschieht im Vacuum, seltener beim Decken. Die Füllmassen werden in eine flache, kupferne Schale mit Siebdoppelboden (Kühler) gelassen, hier von 50—60° (der Temperatur, die sie besitzen), auf 90° (durch indirekten Dampf) erwärmt; dabei gehen die kleinen, ausgeschiedenen Krystalle wieder in Lösung. Die nun vollkommen flüssige Masse wird, falls man (wie jetzt nur noch selten) Brodzucker erzeugen will, alsdann in Hutformen aus lackirtem Eisenblech, welche auf die Spitze gestellt werden, gefüllt. Beim Erkalten scheiden sich zunächst die beim Anwärmen gelösten Krystalle wieder aus und zwar nicht an einzelnen Punkten, sondern in der ganzen Masse gleichmässig und verkitten dadurch die beim weiteren Erkalten in

immer zunehmender Menge entstehenden Zuckerkrystallchen zu einem festzusammenhangenden Ganzen (dies ist der Zweck des Anwärmens). In der Spitze des Hutes befindet sich eine Oeffnung, die, so lange die Masse flüssig war, geschlossen gehalten wurde, jetzt öffnet man sie, damit der Saft abfliessen könne. Durch Deckung mit Wasser oder reiner Zuckerlösung wird der den Krystallen noch anhaftende Syrup verdrängt. — Blankgekochte Füllmasse (welche man jetzt gar nicht mehr auf Brodzucker verarbeitet) wurde zu diesem Zwecke besonders stark concentrirt; sie kam dann in einen ähnlichen Behälter wie bei Verarbeitung von auf Korn gekochter, wurde hier aber nicht erwärmt, sondern beim Abkühlen, zur Erzeugung kleiner einander verkittender, in einander verwachsender Krystalle, gerührt. — Soll (wie jetzt fast allgemein geschieht) Kornzucker (Krystallzucker) dargestellt werden, so bringt man (wie bei der Rohzuckerarbeit s. w. u.) die Füllmasse in s. g. Schützenbach'sche Kasten von 75—100 kg Inhalt (siehe dieselben weiter unten); nach dem Erkalten wird die Masse dann aus dem Kasten entfernt, in einer Maischmaschine mit Syrup (Ablauf vom ersten Produkt s. w. u.) gemaischt (s. u.) und dann geschleudert. Nach dem Schleudern breitet man den Zucker auf dem Boden aus und arbeitet ihn, damit die Krystalle nicht an einander haften, während des Trocknens wiederholt durch; in neuerer Zeit wird er bei 30—35° getrocknet. Aus guten Füllmassen beträgt die Ausbeute 62—68 Proc. Zucker von ungef. 96° Polarisation.

Rohzuckerarbeit. Die, meist auf Korn gekochte, Füllmasse gelangt zur Krystallisation, je nachdem sie reiner oder weniger rein ist, in kleinere oder grössere Gefässe. In Deutschland werden hierzu jetzt statt der früher (auch noch an einigen Orten) gebrauchten Hutformen, tragbare, von Schützenbach eingeführte, vier- oder fünfeckige Kasten angewandt. Dieselben stehen in der Füllstube, deren Temperatur, damit die Krystallisation möglichst langsam von statten gehe und grosse schon ausgebildete Krystalle erzielt werden, 30—36° beträgt. Je besser, je ärmer an Nichtzucker der Saft war, je langsamer die Masse erkaltet, um so rascher geht die Krystallisation von statten und um so grössere Krystalle werden gebildet. In kleinen Gefässen ist die Krystallisation in 6—8 Stunden, in grossen in 24—36 Stunden beendigt. Dann wird, falls man in Hutformen arbeitet, zum Ablaufen des Saftes der Stöpsel, welcher die Spitze der Form bis dahin verschloss, abgezogen, falls man Schützenbach'sche Kasten anwandte, werden diese zum Ablaufen des Syrups schräg gestellt; sobald nichts mehr abläuft (nach 48 Stunden) „löscht" man die Formen, d. h. der Zucker wird ausgestochen und ausgeschüttet. Um die an den Krystallen noch haftenden und von den Krystallmassen eingeschlossenen Safttheile zu beseitigen, zu verdrängen, wurde früher nur in bekannter Weise gedeckt (Ablaufzucker). Dies nahm mehrere Wochen in Anspruch, jetzt schleudert man allgemein den Saft (in 10 Minuten) heraus und erhält dadurch ein schöneres Produkt. Zu diesem Zwecke kommt die ganze Krystallmasse zunächst zum Zerkleinern und Gleichartigmachen unter Zusatz von etwas verdünntem reinen Syrup oder von Wasser in einen Apparat, in dem dieselbe durch stumpfe, schmiedeeiserne Messer eine durch-

maischende, grob zerkleinernde Behandlung erfährt. Aus dieser Maischmaschine gelangt sie unmittelbar in die Centrifuge. Die Behandlung in dieser ist, falls unmittelbar Verbrauchszucker dargestellt werden soll (die Füllmasse wird dann nur auf kleines Korn (auch Meliskorn genannt) gekocht), eine verschiedene. Bei der s. g. russischen Dampfdecke wird keine Verdünnung des eingeschlossenen Saftes und keine Verdrängung des verdünnten Saftes erstrebt, sondern man führt durch Erwärmung (mittelst Dampf) nur eine Verflüssigung und dadurch eine Erleichterung in der Entfernung des Syrups herbei. Beim Schröder-Weinrich'schen Verfahren wird die Füllmasse zunächst (88—90° warm) in besondere ringförmige Gefässe gebracht, dort auf 30—38° erkalten lassen, ausgeschleudert und dann mit einem Gemische von getrocknetem Dampfe und warmer Luft ausgedeckt. Beim Priew'schen Verfahren wird die geschleuderte, aber nicht vorher geformte Masse ebenfalls mit getrocknetem Dampfe und Luft gedeckt. Von all diesen Methoden hat die Schröder-Weinrich'sche die allgemeinste Anerkennung und Verbreitung gefunden. — Man verwendet beim Decken des Rohzuckers zwei Arten von Schleuderkonstruktionen. Die Fesca'sche Zuckerschleuder ist genau wie die Saftschleuder eingerichtet (sie hat nur einen kleineren Durchmesser) und wird im vollem Laufe (durch die „Breikutsche") beschickt. Zur grösseren Sicherheit erhält die Lauftrommel einen Fesca'schen Patent Gleichgewichts-Regulator. Bei der zweiten Art (namentlich von der Buckauer Maschinenfabrik gebaut) empfängt die Centrifuge die Bewegung von oben, wodurch das Füllen erschwert wird. Die Trommel ist von einem starken, gusseisernen Mantel umgeben und bietet dadurch grössere Sicherheit gegen Unglücksfälle als die Fesca'sche; sie entbehrt aber eine Einrichtung zur Herstellung eines gleichmässigen Ganges. Man beschickt sie im Ruhezustand mittelst Füllbecken. In französischen Fabriken werden zum Füllen auch vielfach mechanische Einrichtungen benutzt. — Die ausgeschleuderte Masse wird entweder fein gemahlen (gemahlener Melis) oder nur gebrochen (Pilé-Zucker). Ein weiteres Trocknen des Zuckers ist oft nicht nöthig (wenigstens bei der russischen Dampfdecke nicht).

Der auf diese Weise gewonnene Rohzucker ist erstes Produkt und je nachdem er mehr oder weniger rein ist, Krystallzucker oder Kornzucker. Aus dem von der Krystallisation abgeflossenem Safte (Mutterlauge) erhält man durch Wiederholung des Einkochens, Krystallisirens und Deckens (hierbei wird aber nur blank gekocht) s. g. zweites und durch nochmalige Wiederholung drittes Produkt. (Ist das zweite Produkt sehr schön, so wird es, wenn auf Zucker in Hutform gearbeitet worden war, wohl mit dem ersten vermischt.) Meist löst man aber die späteren Produkte in dem Dicksafte, der in diesem Falle weniger weit concentrirt wird, vor der zweiten Filtration auf und gewinnt dadurch einen sehr concentrirten und reinen (an Nichtzucker ärmeren) zum Kornkochen geeigneten Saft (Einwerfen).

Die fertige, poröse Zuckermasse aus der Hutform wird, bevor sie in den Handel kommt, zu einzelnen Krystallen zerkleinert, dies geschieht durch die Fesca'sche Rohzuckermühle, einer

reibenähnlichen Maschine. Durch eine schnelllaufende Stachelwalze werden die durch ein Handpoussoir gegen dieselben gedrückten Zuckerklumpen zerrissen und zerrieben.

Aus der letzten Mutterlauge (Melasse) scheiden sich mit der Zeit noch Krystalle ab, welche mitunter am Ende der Campagne durch Ausschleudern gewonnen werden. (Durch Verdünnung der Melasse mit Wasser und Behandlung der verdünnten Melasse nach dem gewöhnlichen Fabrikationsverfahren lassen sich noch 12 bis 15 Proc. Zucker, also $^1/_3$ des in der Melasse enthaltenen, gewinnen. Doch ist dies wegen der grossen Kosten nur vortheilhaft bei niedrigen Melasse- und hohen Zuckerpreisen.)

Aufsicht (s. allgem. Th. d. Abschn.). **Erzeugniss.** Der Gehalt eines *Rohzuckers* an reinen, also überhaupt aus demselben gewinnbaren Zucker wird in sehr genauer und einfacher Weise nach Scheibler durch Entfernung (Weglösung) aller Nichtzuckerstoffe aus der Probe mittelst geeigneter Lösungsmittel und zwar folgendermassen bestimmt: Man behandelt den zu untersuchenden Zucker mit einer gesättigten, mit Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung von ganz reinem Zucker. Diese löst nur die verunreinigenden Bestandtheile. Die Untersuchung wird in einem geschlossenen Apparat vorgenommen; man wägt nach hinreichender Behandlung den zurückgebliebenen Zucker. — Bestimmung von Wassergehalt, Asche u. s. w. s. allgem. Th. d. Abschn. In der *Melasse* bestimmt man den Zuckergehalt (nach Behandlung der verdünnten Probe mit Bleiessig) polarimetrisch (S. 254). — Zur Ermittelung des Zuckergehaltes im *Filterpressschlamm* wird derselbe (etwa 150 g) mit siedendem Wasser extrahirt, mit Kohlendioxyd in der Wärme saturirt, im Vacuo (mit Bunsen'scher Pumpe) eingedampft, mit Bleiessig behandelt und polarisirt. — *Presslinge und Rückstände von der Maceration und Diffusion* werden dadurch auf ihren Zuckergehalt geprüft, dass man sie (etwa 100 g) kalt mit Kalkwasser (bis zur alkalischen Reaktion) auszieht, durch Papier filtrirt, eindampft, saturirt, mit Bleiessig behandelt und dann polarisirt.

Rohstoff und **Betrieb.** Zur Bestimmung der *Ausbeute* (Rendement) dient das (unter „Erzeugniss" besprochene) Scheibler'sche Verfahren. — Zur Ermittelung des Zucker- bezw. Nichtzuckergehaltes in *Rüben* lässt sich die Eigenschwere (wie z. B. bei der Bestimmung des Stärkegehaltes von Kartoffeln) wegen der grossen und ungleichen Menge von vorhandenem Nichtzucker nicht benutzen. Man verfährt folgendermaassen: Die Rüben werden zerrieben, in einem leinenen Tuche scharf gepresst, der Saft wird mit dem Saccharometer (Brix) „gewogen", verdünnt, mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig entfärbt und polarisirt. (Man addirt zu der Polarisationsangabe $^1/_{10}$ für das hinzugekommene Volum der Bleiessiglösung oder korrigirt das Ergebniss mit Hülfe geeigneter Tabellen.) Da der Gehalt eines Zuckersaftes an Fruchtzucker die

Bestimmung unrichtig macht, so invertirt man den Zucker nach einer ersten Polarisation und polarisirt nun den Fruchtzucker. Daraus lässt sich der ursprüngliche Fruchtzuckergehalt dann leicht berechnen. — Auch das im Rübensaft vorkommende Asparagin besitzt eine (sehr schwache) Drehung nach links und erfordert eine Berichtigung; das salzsaure Salz dreht (sehr stark) nach rechts. Um den Einfluss des Asparagin bei einer Zuckerbestimmung im Safte zu finden, versetzt man (Pohl) den letzteren mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig und nach der Filtration mit $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure, schüttelt, filtrirt nochmals und untersucht ihn möglichst rasch im Polarisations-Apparat, dann erwärmt man, kühlt wieder auf 15° C. ab und untersucht nochmals. Auf diese Weise erfährt man die Menge des Asparagins, sowie diejenige des vorhandenen (in Fruchtzucker umgewandelten) Rohrzuckers. Durch die Saccharometerangabe kann man das spec. Gewicht des Saftes erfahren. Die Differenz zwischen Saccharometer- und Polarisationangabe liefert annähernd den Gehalt des Saftes an Nichtzucker (genau ist dasselbe nur durch Trockensubstanzbestimmung zu ermitteln). Den Eiweissgehalt kann man nur durch eine Stickstoffbestimmung feststellen. — Der Gehalt an Aschenbestandtheilen ist nicht durch einfaches Glühen einer entwässerten Probe zu erfahren. Die Kohle ist schwerverbrennlich, sie wird von Alkalisalzen umhüllt und diese sind bei der Veraschungs-Temperatur flüchtig. Daher muss man erst verkohlen, dann die Salze mit Wasser auslaugen, die Kohle wieder trocknen, in einer Platinschale verbrennen und nun die Lösung der Salze zu der Asche in die Schale zurückbringen, abermals eintrocknen und glühen.

In gleicher Weise werden die verschiedenen *Fabrikationssäfte* untersucht. Den Zuckergehalt in diesen einfach mittelst des specif. Gewichts zu bestimmen, ist nur in sehr reinen Säften statthaft. Zahlreiche Säfte haben bei geringerem Zuckergehalte als andere doch ein höheres spec. Gewicht als letztere. — Die Verfahren, *den laufenden Betrieb zu beaufsichtigen* (z. B. die Beendigung des Einkochens zu erkennen) sind bei „Fabrikation" besprochen.

Anhang. Abscheidung des Zuckers aus der Melasse.

Geschichtliches und Theoretisches. Bis 1850 glaubte man allgemein, der in der Melasse enthaltene Zucker (Syrupzucker, Schleimzucker) habe in Folge der Fabrikation die Krystallisationsfähigkeit verloren. Da gelang es Dubrunfaut und Leplay krystallisationsfähigen Zucker aus der Melasse abzuscheiden. Es trat nun die Frage auf, welche Stoffe die s. g. Melassebilder seien, d. h. durch welche Stoffe dem Zucker in der Melasse die Krystallisationsfähigkeit genommen werde. Während man zuerst in Deutschland vielfach die organischen Bestandtheile für die Melassebildner hielt, weil sie die Zähflüssigkeit der Melasse veranlassten, und die Zuckermoleküle physikalisch am Krystallisiren hinderten, stellte Dubrunfaut, durch die Erfolge bei der Abscheidung des Zuckers durch Osmose (s. u.) veranlasst, die s. g. Salztheorie auf. Da die bei diesem Verfahren

gewonnenen Abfalllaugen (das Osmosewasser s. u.) wesentlich Salze (Alkalichloride) enthielten, so suchte er in diesen die Melassebilder. Dieser Theorie gegenüber erwies Feltz, dass die Alkalichloride, da sie selbst krystallisationsfähig seien und mit dem Zucker auskrystallisirten, nicht die Ursache der Melassebildung sein könnten und Scheibler, sowie seine Schüler Marschall und Bodenbender suchten nun den Grund in den nicht, oder nur schwer krystallisirenden Salzen. Man unterschied zwischen positiven, indifferenten und negativen Melassebildern. Positive Melassebilder nannte man die Salze, welche die Krystallisation des Zuckers verhindern: Kaliumchlorid, -carbonat, -sulfat, -nitrat und die organischen Kaliumsalze. Indifferente Melassebilder hiessen mit Zucker auskrystallisirende Verbindungen: Natriumchlorid, -carbonat, Calciumhydroxyd, oxalsaures, citronensaures, asparaginsaures Natrium. Negative Melassebilder sollten das Auskrystallisiren des Zuckers bewirken: Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, die Calcium- und Magnesiumsalze der Schwefel- und Salpetersäure, die Natrium- und Magnesiumsalze der Essig-, Butter-, Valerian- und Citronensäure und das Betain. Da zeigte Anthon i. J. 1870, dass diese Klassifikation unzutreffend sein müsse, weil Calciumchlorid unter Umständen zu allen drei Klassen gehören könne. — Durch die Fortschritte der Arbeiten über Melasseentzuckerung war indessen erwiesen, dass der grösste Theil der Nichtzuckerstoffe in der Melasse aus an organische Säuren gebundenen Kaliumsalzen bestehe. Daraus folgerten Seyferth und Bodenbender 1875, dass die Alkalien die Melassebildner wären und dass nach Entfernung dieser Stoffe der Zucker gewinnbar sein müsse. Diese Theorie ist durch die Erfolge des Elutionsverfahrens glänzend bestätigt. — Die neuesten Untersuchungen Gunnings, welche diese Theorie modificiren, sind noch nicht abgeschlossen.

Verfahren der Gewinnung des Zuckers aus Melasse. Die verschiedenen Methoden sondern sich in 2 Gruppen: 1) Verfahren, welche die Nichtzuckerstoffe als solche durch mechanische, physikalische oder chemische Mittel aus der Melasse zu entfernen suchen (Osmose, Entsalzungs-, Alaun-, Kalimagnesiaverfahren). 2) Verfahren, bei welchem der Zucker in einer unlöslichen Verbindung (Saccharat) abgeschieden wird (Baryt- (Strontian-), Kalk- [Elutions-]verfahren).

1) Aus der *ersten Gruppe* soll das Osmoseverfahren, da nur dieses eine gewisse Bedeutung bis jetzt erlangt hat (es arbeiten darnach etwa 16 Proc. der deutschen Fabriken), näher beschrieben werden. Dubrunfaut, der Erfinder desselben, fusste darauf, dass die unorganischen Salze (Kaliumchlorid und -nitrat und die entsprechenden Natriumsalze) leichter und schneller diffundiren als Zucker, und konstruirte (angeblich mit Dutrochet) sinnreiche Apparate, die er Osmogene nannte. Die Diffusion wird durch vegetabilisches Pergamentpapier bewirkt. Der Osmoseapparat (Fig. 27 u. 28) besteht aus (bis zu 50) nebeneinander liegenden Kammern, die durch Holzrahmen (1 m breit, 66 cm hoch, 15 bis 20 mm dick) gebildet werden und welche mit Pergamentpapier, dem durch ein Bindfadennetz grösserer Halt gegeben wird, belegt sind. Diese Kammern werden abwechselnd mit Melasse und Wasser

beschickt. Man ermöglicht dies durch Löcher in den Rahmen, die, wenn die Rahmen aufeinander liegen, Röhren bilden, durch welche sowohl die mit Melasse, als auch die mit Wasser gefüllten Kammern für sich in Verbindung stehen. Die Melasse tritt von unten, das Wasser von oben ein; so fliesst, wenn der Apparat im Gange ist, ein Strom von Melasse einem solchen von Wasser entgegen, aber getrennt durch Osmosepapier. Melasse- und Wasserkammern müssen gleichzeitig gefüllt und entleert werden. Der Zufluss der Melasse richtet sich nach der Concentration des ablaufenden, osmosirten Syrupes; das zwei- bis vierfache Volum desselben an Wasser soll zu- und abfliessen. Diese Faktoren hängen von der Reinheit des osmosirten Syrupes ab, je reiner derselbe ist, desto weniger Wasser und desto mehr Melasse lässt man zufliessen. Die Temperatur der zufliessenden Melasse soll 60–75°, die des Wassers nicht unter 85° betragen und muss diese Temperatur unverändert festgehalten werden. Das Pergamentpapier ist täglich, oder doch alle 2–3 Tage zu reinigen. Namentlich bei Bearbeitung kalkhaltiger Melassen (man behandelt diese wohl vorher mit Salzsäure) bilden sich in Folge eines osmotischen Nebenprocesses sowohl auf dem Papiere wie an den Rahmen kalkhaltige Niederschläge, die durch salzsäurehaltiges Wasser entfernt werden. — Die allgemeinere Verbreitung des Verfahrens datirt erst seit der Herstellung eines billigen, dauerhaften und guten Pergamentpapieres (1873) und der Verbesserung des Apparates durch Lange. Da das Pergamentpapier oben, wo sich in den Rahmen die Einflussöffnungen des Wassers befinden, durch den stärkeren Strom mehr abgenutzt wird, konstruirte L. einen beweglichen Apparat (Wendeapparat), der um seine Axe drehbar ist, so dass dann die Oberseite die Unterseite wird und umgekehrt; ausserdem wechseln durch das Wenden des Apparates die Melasse- und Wasserkammern ihre Rolle. Fig. 27 (Seitenansicht) und Fig. 28 (Vorderansicht) stellen den Patent-Osmose-Wende-Apparat der Halle'schen Maschinen-Fabrik und Eisengiesserei dar. Die Rahmen, welche die Wasser-Zellen bilden, sind mit ungraden Zahlen 2, 3, 5, 7, die der Melasse-Zellen mit graden Zahlen 2, 4, 6, 8 bezeichnet. Die einzelnen Zellen werden durch die beiden starken gusseisernen Kopfstücke *A B*, die durch zwei breite, eiserne Schienen *C* verbunden sind, zusammengehalten. In der Mitte der beiden Schienen *C* sind Zapfen *D* angebracht, um deren Achse der ganze Apparat drehbar ist. Die sechs eisernen, an den Köpfen mit Verschraubungen versehenen eisernen Stäbe *F* werden durch entsprechende Oeffnungen der Rahmen geschoben, durch Anziehen der sich gegen die Kopfstücke *A* und *B* legenden Schraubenmuttern wird der Schluss der Kammern gesichert. Die seitlich von den Zellen befindlichen eisernen Stäbe *G* verhindern eine Verschiebung der Rahmen. In dem Kopfstück *B* sind vier röhrenförmige Canäle *a, b, a', b'* eingearbeitet, von denen das obere Ende von *b'* und *a'* und das untere Ende von *a* und *b* mit den durch die Oeffnungen der Rahmen gebildeten Röhren communiciren. In dem Kopfstück *A* finden sich dieselben Röhren, aber mit dem Unterschiede, dass hier ihr Verlauf der umgekehrte ist, so dass bei der in der Zeichnung dargestellten Lage des Apparates das Ende von *b'* und *a'* abwärts, das Ende von *a* und *b* aufwärts

gerichtet ist. Am Kopfstücke *A* sind die der Mitte zugekehrten Enden der Canäle in der gegenwärtig angenommenen Lage des Apparates durch eine sie sämmtlich bedeckende, fest angeschrobene Eisenplatte gedichtet, so dass keinerlei Verbindung zwischen ihnen besteht. An dem Kopfstücke *B* ist das eiserne Armaturstück *K* vor die Oeffnungen der vier Canäle geschraubt und in diesem befinden sich vier nach aufwärts gerichtete, unten geschlossene Röh-

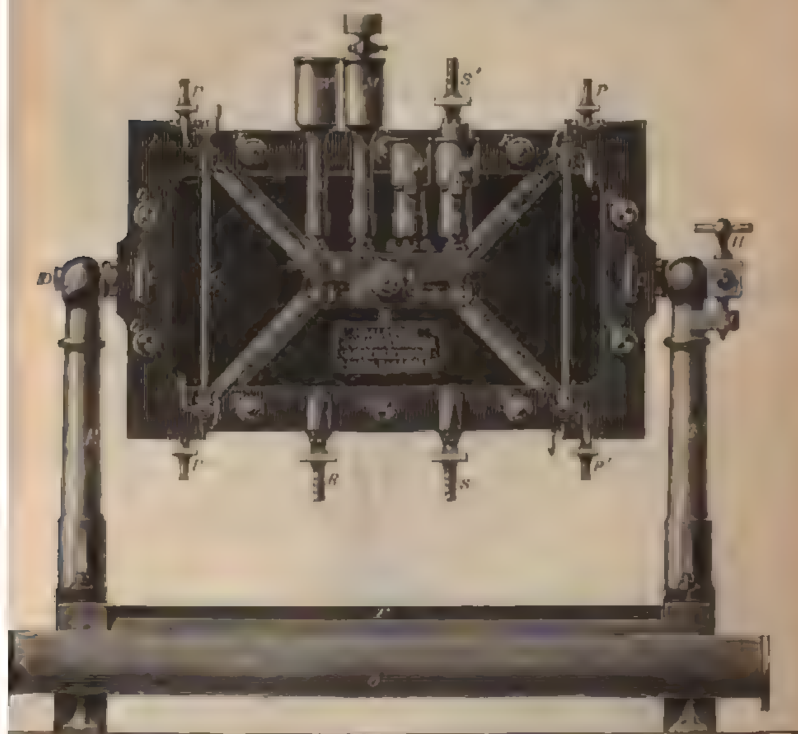


Fig. 27.

rungen, die sich wieder an die Kanäle anlegen. Auf diese sind die Einlauftrichter *W* und *M* und die Ausflussstutzen *W'* und *M'* befestigt. — Lässt man nun in *W* Wasser und in *M* Melasse einfliessen, so werden diese in der Richtung der Pfeile ihren Verlauf nehmen, das Wasser fliesst aus dem Trichter durch das Trichterrohr *b'* in das im Armaturstück befindliche gleichnamige Rohr, durch den im Kopfstück angebrachten Kanal in die durch die Oeffnungen der Rahmen gebildete Röhre und tritt durch die ent-

sprechenden Verbindungsröhren in das Innere der Wasserzellen ein, durchläuft diese und kehrt durch das, durch die Oeffnungen *b* der Rahmen gebildete Rohr an der rechten Seite unten zum Kopfstück *k* zurück, steigt durch den Kanal *b* im Kopf- und Armaturstück in die Höhe, in den Wasser-Ablaufstutzen *W'* und wird durch ein an dessen Auslaufschnauze *b* befestigtes Gummirohr in die Rinne *N* geleitet. — Die Melasse nimmt den entgegengesetzten Weg. Sie fliesst in den Trichter *M*, aus dessen Trichterrohr *a* durch das

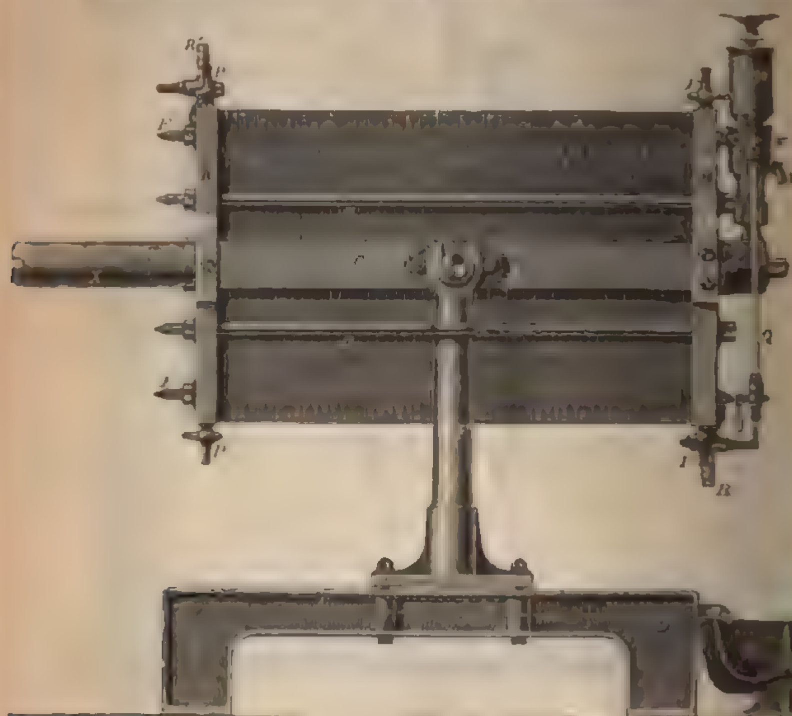


Fig. 28.

Armatur- und Kopfstück, in das durch die links unten befindlichen Oeffnungen *a* der Rahmen gebildete Rohr, durch die Communicationslöcher desselben in den Innenraum der Melassezellen, durchströmt diese und kehrt dann durch das rechts oben befindliche, durch die Oeffnungen *a'* der Rahmen gebildete Rohr, zum Kopf- und Armaturstück zurück, steigt aufwärts in den Auslaufstutzen *M'* und läuft durch ein an dessen Auslaufschnauze *a'* befestigtes Gummirohr in die Rinne *O*. — An den vier Ecken der beiden Kopfstücke

befinden sich die vier Hahne *P P* und *P' P'*, diese sind in Oeffnungen, welche in verticaler Richtung auf den horizontal verlaufenden Theil der Kanale *a*, *b*, *a'* und *b'* stossen, eingeschraubt. Während des Betriebes sind die aufwarts gerichteten Hahne geoffnet und lassen die im Apparat befindliche Luft entweichen. — In Bohrungen, welche in horizontaler Richtung durch das Kopfstuck *B* auf die Oeffnungen *a b'* und *b a'* der Rahmen fuhren, sind die Flüssigkeits-Standröhren *Q* und *Q'* mit ihren Verbindungsrohren und Absperrhahnen gesetzt, um jederzeit den Stand der Flussigkeit in den Melasse- und Wasserzellen (*Q* den der Melassezellen, *Q'* den der Wasserzellen) erkennen zu können. Durch in den Kopfstucken angebrachte Bohrungen stehen die Melasse-Kanäle noch mit den Hahnen *R* und *R'*, die Wasser-Kanale mit den Hähnen *S* und *S'* in Verbindung. Durch Oeffnen der nach abwarts gerichteten Hahne können sammtliche Kanale und Innenräume der Zellen ganzlich geleert werden. Durch die flache, etwas geneigte Schale *T*, deren Ausfluss der Melassen Rinne *O* zugekehrt ist, wird alle in Folge von Undichtigkeit u. s. w. auslaufende Flussigkeit der Melassen-Rinne zugeführt und kann so gewonnen werden. Es ist festgestellt, dass durch die Osmose von dem, in der Melasse ursprünglich enthaltenem Chlor (an Kalium und Natrium gebunden) 60—70 Proc., von den Kaliumsalzen ungefähr 40 Proc. entfernt werden; geringere Diffusion zeigen die Calciumsalze; ferner dass zuerst die anorganischen Salze, dann auch organische und Zucker in bedeutender Menge, darauf in gleicher Menge Salze und Zucker und zuletzt nur Zucker diffundiren.

Aus der Melasse entstehen so durch die Osmose zwei Produkte: a) osmosirter Syrup und b) Osmosewasser. a) Der osmosirte Syrup zeigt einen hoheren Reinheitsquotienten als die ursprüngliche Melasse, er darf nicht unter 67° Br. sein, um eine lohnende Ausbeute zu sichern. Er wird bis zu 86 bis 88° Br. eingedampft und bei 40° krystallisiren gelassen. Die auskrystallisirte Masse wird ausgeschleudert und die abfliessende Melasse einer nochmaligen, mitunter einer noch drei- bis viermaligen Osmose unterworfen. Der Osmosezucker ist etwas dunkler als die gewohnlichen Nachprodukte, schmeckt aber angenehmer und susser, er hat 94—95 Proc. Zucker, Invertzucker ist stets vorhanden. — b) Das Osmosewasser schmeckt stark salzig, ist von gelblicher bis brauner Farbe, es enthält alle diffundirten Stoffe (Trockensubstanz 3—5 Proc.), vorherrschend Salze, aber auch wechselnde Mengen von Zucker. Der Quotient des Osmosewassers schwankt zwischen 20 bis 36 [erreicht er diese Hohe, so muss der Apparat umgestellt, oder neues Papier eingelegt werden]. Das Osmosewasser giebt 1—1,5 Proc. Asche, die aus Kalium- und Natriumchlorid und -sulfat, organischen Kaliumsalzen und Calciumsalzen (sehr geringe Mengen) besteht; die in gleicher Menge auftretenden organischen Bestandtheile sind wenig erforscht (Dextran wurde von Meyer nachgewiesen). Invertzucker ist stets im Osmosewasser. Dasselbe wird als Rieselwasser fur Wiesen, oder zu Syrupsconsistenz eingedampft, als Dunger (2—3 Proc. Stickstoff) benutzt. Auch lässt man die Salze auskrystallisiren und schleudert sie dann aus; der dabei

ablaufende Syrup soll wieder der Melasse ähnlich zusammengesetzt sein. In Belgien und Holland geht das eingedampfte Osmosewasser mit der „Restmelasse“ des Osmoseverfahrens gemischt in die Spiritusfabriken. — Die Ausbeute der Osmose ist nach dem Reinheitsgrade der Melasse verschieden; Melasse mit einem Reinheitsquotienten von 58—60 kann 10—12 Proc., mit einem solchen von 60—65 kann 12—17, ja 20 Proc. Zucker des Melassegewichts betragen. Dreimalige Osmose liefert bis zu 30 Proc. Die Kosten einer einmaligen Osmose schwanken (für 50 kg Melasse) zwischen 0,60 bis 1 *M*, die einer dreimaligen werden zu 1,20 *M* angegeben. — Die Osmose ist in Belgien, Holland, Deutschland, Oesterreich und Russland verbreitet (in Frankreich wirkt das Steuersystem hinderlich). Ihr schwacher Punkt liegt darin, dass im Osmosewasser 15—20 Proc. des in der Melasse vorhandenen Zuckers, wenn dasselbe als Düngemittel benutzt wird, verloren gehen. Ausserdem hat die Erfahrung an vielen Orten bewiesen, dass in der Melasse befindliche organische Substanzen, Proteinstoffe und dergl., die Poren des Pergamentpapiers leicht verkleistern und die Wirkung desselben aufheben. Dennoch ist die Osmose noch viel in Deutschland verbreitet; namentlich kleinere Fabriken, welche die grossen Anlagekosten der Elution scheuen, bedienen sich derselben.

Das Alaunverfahren von Newlands, sowie die Entsalzungsverfahren von Wells und von Schwarz, das Verfahren von Legru und Sencier (Anwendung der Electricität zur Reinigung der Melasse), sowie das Geistodt und Plicque patentirte (Reinigung der Melasse durch Thonerde-Baryt), mögen hier nur erwähnt werden. — Neuerdings macht in Oesterreich das Defekationsverfahren nach Zenisek grosses Aufsehen. Die Alkalien werden bei diesem in fester Form ausgefällt, den Saft verarbeitet man in gewöhnlicher Weise, die Ausbeute soll gross, das Verfahren billig sein. Es wird, da es noch nicht patentirt ist, geheim gehalten. In der Praxis ist das Verfahren noch nicht bewährt.

2) Aus der *zweiten Gruppe der Verfahren* (Abscheidung des Zuckers aus der Melasse als Saccharat) soll nur das Scheibler-Seyferth'sche Elutionsverfahren näher beschrieben werden, es arbeiten mit demselben etwa 7 Proc. der deutschen Fabriken. Dasselbe beruht auf der Thatsache, dass Calciumsaccharat in Alkohol (35 Proc.) unlöslich ist, während die Nichtzuckerverbindungen sich darin lösen und dass der so als Calciumsaccharat abgeschiedene Zucker ohne weiteres bei der Scheidung in den Betrieb zurückgeführt werden kann. Die Priorität des Gedankens, Melasse mittelst Kalk zu entzuckern gebührt Stammer, dessen Versuche in die Jahre 1861 und 1862 fallen. Das ältere Scheibler'sche Elutionsverfahren gelangte 1864 zum Abschluss, es bildet die Grundlage des neuen Elutionsverfahrens, wurde auch in die Praxis eingeführt, aber, obgleich 80 Proc. des Zuckers der Melasse gewonnen wurden, doch nach zwei Jahren der zu bedeutenden Kosten wegen wieder verlassen. Das jetzige Elutionsverfahren weicht von dem alten Scheibler'schen nur in der Darstellung

des Melassekalkes ab. Es ist von Bodenbender in die Praxis eingeführt und zerfällt in folgende sechs Hauptabschnitte (s. d. Tabelle S. 310): 1) Darstellung des Melassekalkes. Die Melasse wird im Vacuum auf 84 Proc. Br. (in Wasserleben), oder 80 bis 85 Proc. Br (in Schladen) eingedampft, abgelassen und in Kasten mit Rührwerk bis auf 30—35° C. abgekühlt. Der Aetzkalk wird mittelst Steinbrechern, Mühlen u. s. w. in ein feines und gleichmässiges Pulver verwandelt. Kalkpulver und Melasse mischt man im Verhaltnisse von 19—20 kg Kalkpulver und 82—83 kg Melasse (Wasserleben) oder 17,5 kg Kalkpulver und 60 kg Melasse (Schladen) auf einem Kollergange innig miteinander. Nach wenigen Minuten entsteht eine, dick angeriebener Oelfarbe nicht unähnliche Masse, welche in Kasten von Eisenblech (0,33 m hoch, 0,67 m lang, 0,5 m breit, Inhalt: 0,11 cbm), die mit Oel oder Schmalz ausgestrichen sind, gefüllt, sich nach einiger Zeit auf 125° C. erhitzt und um das zwei- bis dreifache an Volumen zunimmt. Bei dieser Reaktion werden Wasser 2,35 Proc., Ammoniak 0,008 Proc., sowie einige andere Verbindungen entbunden. [Gelangt jetzt noch trocknes Kalkpulver in diese Mischung, so entzündet sie sich und brennt oft wie Phosphor.] Aus diesem Grunde ist derjenige Theil des Gebäudes, in welchem der Melassekalk dargestellt wird, nur aus Stein und Eisen erbaut. Nachdem die Masse erkaltet (6—8 Stunden), wird sie bimssteinartig hart. 2) Zerkleinerung des trocknen Melassekalkes. Die Kasten werden ausgeschlagen und die Kuchen oder Blöcke auf Brechmaschinen in gleichmässige, wallnussgrosse Stücke verwandelt. Als Brechwerk können verschieden konstruirte Maschinen angewendet werden, nur muss man Staub möglichst vermeiden. 3) Auslaugen. Aus dem Brechwerke fällt der zerbrochene Melassekalk in bewegliche Kutschen, um durch diese in die Auslauge-Gefässe, Eluteure oder Elutoren (cylindrische mit Siebboden und Dampfeinströmungen versehene Gefässe von 2,746 m Durchmesser und 1,883 m Höhe, mithin von 11,18 cbm Inhalt) gebracht zu werden. In diesen Gefässen laugt man nun den Melassekalk durch Alkohol von 35 Proc. aus (hiernach hat das ganze Verfahren den Namen Elution). War der verwendete Aetzkalk thonhaltig, so ist stärkerer Alkohol, besonders im Anfange der Elution (Wasserleben verwendet solchen von 65 Proc., der Process soll dadurch auch rascher verlaufen) erforderlich. Die Auslaugung geschieht ähnlich wie bei der Diffusion systematisch in einer Reihe von Eluteuren, nur viel langsamer, so dass der Alkohol bis zu 10 Stunden auf einem Eluteur bleibt, und das ganze Verfahren in 4 (Wasserleben), oder 10 (Schladen) Tagen vollendet ist. Die Zeit der Auslaugung kann verlängert oder verkürzt werden, je nachdem man die Leistungsfähigkeit der Anlage zu steigern genöthigt ist; es geschieht dies, wie leicht erklärlich, nicht ohne Einfluss auf den Zuckerverlust bezw. die Ausbeute, wie dies aus einem Vergleich der Arbeit der Fabrik Wasserleben mit der von Schladen zu Gunsten der letzteren hervorzugehen scheint.*) 4) Das Abtreiben der Eluteure. Nach Abfluss der Lauge

*) Aus dem Berichte der vom Ausschusse des „Vereins für die Rübenzucker-Industrie" ernannten Kommission.

bleibt der dem Zuckerkalke anhangende Alkohol zurück, er wird durch den in die Schlange, welche im Eluteur liegt, eingeleiteten Dampf abdestillirt (6 Stunden), dann lasst man den Zuckerkalk als dickflussige, schaumende Masse (Zuckerkalkmilch) abfliessen. 5) Verarbeitung der Zuckerkalkmilch. Der vom Alkohol befreite Zuckerkalk geht durch ein Maischwerk und gelangt in mit Rührwerken versehene Gefasse, aus welchen er in Behalter gepumpt und von hier aus den Scheidekesseln der Zuckerfabrik zugeführt wird. Ob mit solchem Zuckerkalke oder mit reinem Kalke in der Zuckerfabrik gearbeitet wird, soll für den Verlauf der Arbeit gleichgültig sein. Der im Zuckerkalke enthaltene Zucker geht in die Zuckersafte der Zuckerfabrik uber und wird mit diesen verarbeitet. 6) Die Wiedergewinnung des Alkohol aus der Lauge geschieht in Blasen von 1,88 m Höhe, 2,03 Durchmesser, also 6,183 cbm Inhalt, welche mit Schlangen und Ueberateigern versehen sind, oder in Colonnen-Apparaten nach Savalle. Die zurückbleibende wassrige Lauge enthalt die werthvollen Mineralstoffe, besonders Kali (Aetzkali und an organische Sauren gebunden) neben organischen, stickstoffreien und stickstoffhaltigen Stoffen, Kalk, Zucker u. s. w. In welcher Weise sich die Lauge landwirthschaftlich am rationellsten verwenden lasst, ist noch eine offene Frage. — S. d. folgende Tabelle.

Uebersicht des Elutionsverfahrens.

a. Melasse (82,5 kg) — b. Kalkstaub (20 kg) — c. Spiritus (35°) (?)

d. Melassekalk

zerkleinert

ausgelaugt mit Spiritus

e. Zuckerkalk und anhangender Spiritus — durch Destillation zerlegt in

f. Elutionslauge und Spiritus — durch Destillation zerlegt in

g. Zuckerkalkmilch (geht in die Scheidepfanne)

h. Spiritus (geht wieder nach c)

i. Elutionslauge (geht auf die Felder als Dunger)

Die Ausbeute an Zucker betragt 80—85 Proc des in der Melasse enthaltenen Zuckers. Die Unkosten belaufen sich auf 1,70 ℳ, der Gewinn also auf ungefähr 7 ℳ auf 50 kg Melasse. — Die Zuckerkalkmilch enthalt in 100 Th. Trockensubstanz. Zucker

85,58 Th., Calcium- und Magnesiumcarbonat 4,00 Th., Alkalicarbonat und -chlorid 3,15 Th., organ. Substanz 7,26 Th. (Quotient 85,6). Die Düngerlauge enthält in 100 Th. Trockensubstanz organische Stoffe (einschl. Zucker) 65,2 (3,75 Stickstoff), Asche 34,8 (Kalium- und Natriumsalze 24,4, in Wasser unlösliche Bestandtheile 20,40). — — Das Scheibler-Seyfferth'sche Elutionsverfahren ist unzweifelhaft das vollkommenste Melasse-Entzuckerungsverfahren, es wurde in Deutschland (23 Fabr.), Oesterreich (7 Fabr.), Russland (2 Fabr.) eingeführt. — In neuester Zeit ist es auch gelungen, den Zuckerkalk im Grossen direkt zu zerlegen und auf Zucker zu verarbeiten.

Das Barytverfahren von Dubrunfant und Leplay, 1850 in La-Villette bei Paris eingeführt, ist, obgleich theoretisch richtig, dennoch als unpraktisch wieder aufgegeben. Das Strontianverfahren (Aktienraffinerie in Dessau nach Fleischer), sowie die andern auf Scheibler's Methode fussenden Kalkverfahren nach Lair (Frankreich), Sebor (Oesterreich), Manoury (Belgien), Drevermann (in die Praxis noch nicht eingeführt), sowie das neuerdings in Oesterreich aufgetauchte Substitutionsverfahren von Steffen mögen hier nur erwähnt werden.

Colonialzucker.

Allgemeines (s. a. allgem. Th. d. Absch.) Die Fabrikation wird lange nicht so wirthschaftlich und erschöpfend betrieben wie die von Rübenzucker. Die Fabriken müssen in Gegenden mit schlechtem Verkehr angelegt werden und entbehren dadurch namentlich des Haupthülfsstoffs für einen wirthschaftlichen Betrieb, nämlich eines wohlfeilen Brennstoffs. Sie sind hierbei meist ausschliesslich auf die Bagasse (ausgepresstes Rohr) angewiesen und müssen einen Theil des Zuckers in dieser belassen, um ihn nachher zur Wärmeerzeugung benutzen zu können und gleichzeitig, um weniger Zuckerlösung zu verdampfen zu haben.

Erzeugniss. **Haupterzeugniss.** Colonialzucker, Rohrzucker (s. allgm. Th. d. Abschn.). Er kommt als Krystall- oder als Brodzucker in den Handel — Zusammensetzung. Dieselbe ist eine sehr wechselnde, der Zuckergehalt schwankt zwischen 88 und 96 Proc.; auch der Gehalt an fremden Bestandtheilen wechselt wie beim Rübenzucker; Invertzucker fehlt nie, er beträgt oft mehrere Procente. Der Rohzucker aus Zuckerrohr ist verhältnissmässig reiner als der aus Rüben und geht daher vielfach unmittelbar in den Verbrauch.

Nebenerzeugniss. 1) Ausgepresstes Rohr (Bagasse), dasselbe wird als Heizmaterial in den Zuckerfabriken benutzt. Die kalireiche Asche geht als Dungstoff wieder auf die Zuckerfelder. — 2) Syrup (Melasse). Zusammensetzung. Der Syrup enthält viel

unkrystallisirbaren Zucker (Invertzucker), 50 Proc. Rohrzucker u. weniger Asche als Rübensyrup oder Melasse. Er geht (da er den unangenehmen Geruch und Geschmack des Rübensyrups nicht besitzt) zum grossen Theil unmittelbar in den Gebrauch, zum Theil wird er (in Westindien selbst) auf Rum verarbeitet; [man pflegt ihn in diesem Falle zusammen mit dem beschädigten Zuckerrohr, welches sich zur Zuckergewinnung nicht eignet, zu verarbeiten, um ihm das feine Aroma von diesem zu verschaffen.] — 3) **Scheideschlamm**, derselbe wird als Dünger verwendet. — 4) **Erschöpfte Knochenkohle**, wird gleichfalls als Dünger verwandt.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Zuckerrohr, Saccharum officinarum und Varietäten.

Allgemeines. Das Zuckerrohr stammt aus Indien und China; es gedeiht nur in den Tropen und wird dort überall gebaut, in Europa wächst es nur in Sicilien, Andalusien, auf Malta und auf den Balearen. — Das Zuckerrohr ist der an Zucker reichste, (an Nichtzucker ärmste) Rohstoff zur Zuckergewinnung.

Zusammensetzung. Das Zuckerrohr enthält ungefähr 90 Proc. Saft von 15–25° Sacch. Der Saft enthält 18 Proc. Zucker. Der „Nichtzucker" im Saft besteht aus verschiedenen stickstoffhaltigen und stickstofffreien Stoffen, Erdphosphaten, Salzen der Alkalien, Kieselsäure und einer sehr kleinen Menge eines ätherischen Oeles von angenehmem Geruche. [Dieses Oel lässt die aus dem Zuckerrohr dargestellten Rohzucker leicht von den Rübenrohzuckern unterscheiden]. Zuckerrohranalyse (nach Stohmann und Engler): Wasser 71,04 Proc.; Rohrzucker 18,00; Cellulose, Lignin, Pectin, Pectinsäure 9,56; Eiweiss und drei andere stickstoffhaltige Stoffe 0,55, Cerosin, Chlorophyll, gelber, brauner, rother Farbstoff, Fett, Harz, ätherisches Oel, aromatische zerfliessliche Stoffe 0,37; unlösliche Salze 0,16; Calcium- und Magnesium-Phosphate, Thonerde, schwefelsaures, oxalsaures, äpfelsaures und aconitsaures Calcium, Kalium und Natrium, Kalium- und Natriumchlorid 0,28, Kieselsäure 0,20.

Zuckerrohrbau. Das beste Zuckerrohr ist das von Otahaiti und Batavia, ferner das gestreift-violette und das violette von Java. Der Anbau des Zuckerrohrs nimmt 15 Monate in Anspruch, die Pflanze erfordert einen milden, reichen, stark gedüngten, von löslichen Salzen (namentlich von Kochsalz) freien Boden. Der letztere wird viel künstlich gedüngt. — Die Vermehrung der Pflanzen geschieht durch Stecklinge. Die Stengel sind schlank und dünn, sie bilden zahlreiche Knoten und werfen zuerst die unteren, dann auch die oberen Blätter ab. Die fast ausgewachsene Planze ist 2–4 m hoch, und besitzt einen Durchmesser von 35–45 mm in der Mitte. Die Knoten sind 8–12 cm von einander entfernt, sie enthalten nur halb so viel Zucker wie die Internodien. Nach 12–15 Monaten beginnt die Blüthe, eine silberweisse Rispe; bei der Reife wird das Rohr von unten herauf gelb. Der Zucker ist in zartwandigen Zellen, welche die Gefässbündel im Innern des Stengels umgeben, enthalten. In jungem und unreifem Rohre und in den jungen Trieben ist nur halb so viel Zucker, dagegen dreimal so viel an fremden

Stoffen (Nichtzucker), namentlich an Stärke enthalten. Daher werden diese bei der Ernte beseitigt. — In Gegenden, wo das Zuckerrohr nicht reift, ist die Ausbeute eine doppelt schlechte, man gewinnt wenig Zucker und viel Nichtzucker. — Bei der Ernte wird das Rohr mit dem Beile abgehauen; die ersten 3 oder 4 Knoten verwendet man als Stecklinge, als Viehfutter oder als Brennmaterial. Alle mechanisch verletzten Theile werden sorgfältig ausgelesen, weil sie leicht faulen und die Fäulniss dann auch auf die gesunden im Magazin übertragen. Man verarbeitet diese für sich oder mit der Melasse zusammen auf Rum. — Ausbeute an Rohr von 1 ha: in Martinique: 2500 kg; in Guadeloupe: 3000 kg; in Réunion: 500 kg; in Brasilien: 7500 kg.

Hülfsrohstoff. Knochenkohle und Kalk.

Fabrikation. Uebersicht. Die Verarbeitung des Zuckerrohrs schliesst sich ganz der der Zuckerrüben (s. d.) an. Sie ist nur einfacher als diese, da der Saft meist reiner ist als der aus Rüben; man kommt daher bei der Scheidung mit weniger Kalk aus und braucht nicht zu saturiren. Die Arbeitsweise ist allgemein eine weit weniger wirthschaftliche als in den Rübenzuckerfabriken. Vielfach ist in den Colonien noch das ursprüngliche, ältere sehr rohe Verfahren verbreitet, ohne Anwendung von Dampf und Dampfkraft. Die neuere Methode gleicht hinsichtlich der Verfahrungsweise und Apparate fast ganz der Rübenzuckerindustrie, arbeitet im Vacuo, mit Centrifugen u. s. w.; sie ist nur wegen des Mangels an Brennstoff noch eine beschränkte.

Ausführung. *Das ältere Verfahren* beschreibt Stohmann und Engler (in Payen's Handbuch) etwa folgendermassen: Die Saftgewinnung geschieht durch ein Zerquetschen des Rohres zwischen steinernen, auch wohl eisernen canellirten Walzen, wobei der Saft freiwillig abfliesst. Als bewegende Kraft dienen ein vorbeifliessender Bach, der Wind, Zugthiere, in einzelnen Fällen Dampf. Der Saft läuft von den Walzen durch ein Gerinne in einen Sammelbehälter, in welchem er eine Stunde lang stehen bleibt, um Theilchen des zerquetschten Rohres, Sand und dergl. abzusetzen. Dieses Verweilen vor der Scheidung ist jedoch, da während desselben schon Gährung eintreten kann, sehr nachtheilig. Die Scheidung und Verdampfung erfolgt fast gleichzeitig in einer Reihe von fünf neben einander stehenden, neuerdings terassenförmig angeordneten Kesseln (früher halbkugelförmig und aus Gusseisen, später gradwandig und von Kupfer), die durch ein gemeinsames Feuer geheizt werden. Der letzte vom Feuer am weitesten entfernte Kessel entspricht unserer Scheidepfanne. Der Saft wird darin mit 0,2—0,3 Proc. Kalk in Form von Kalkmilch versetzt. Die Scheidung erfolgt nach oben. Beim Aufwallen entfernt man den Schlamm mit einem Schaumlöffel und bringt den Saft mittelst eines Schöpfers in den zweiten

Kessel. (Bei terassenförmiger Anordnung der Kessel sind dieselben so aufgestellt, dass sie sich, um den Inhalt in den benachbarten Kessel zu entleeren, kippen lassen.) Hier bildet sich beim Verdampfen von Neuem Schaum, dieser wird beständig mit dem Schaumlöffel abgenommen und in den ersten, inzwischen von Neuem gefüllten Kessel geworfen. Nach dem Klarwerden kommt der Saft in den dritten Kessel. Hier beobachtet man die Farbe und den Grad der Flüssigkeit und setzt, wenn diese zu wünschen übrig lassen, noch eine geringe Menge von Kalk zu und schäumt so lange ab, bis alle Unreinigkeiten entfernt sind. Im vierten Kessel wird dann bis zur Consistenz des Syrups und endlich im fünften fertig gekocht, der siedende Saft wirft dabei Blasen, die mit prasselndem Geräusch zerplatzen. — An Stelle dieser offenen Kessel ist vielfach der Apparat von Wetzel getreten. Derselbe bildet einen Hohlcylinder mit doppelten Wandungen; auf demselben liegt eine heizbare Rührvorrichtung, bestehend aus einer hohlen Welle, auf welcher zwei linsenförmige, durch zahlreiche Röhren unter einander verbundene Körper aufgezogen sind. Die Welle trägt ausserhalb des Cylinders Riemenscheiben oder Kurbeln und wird durch beliebige Kraft in Umdrehung erhalten. In den Raum zwischen der Cylinderwand und dem Mantel sowie in die Hohlwelle der Rührvorrichtung wird Dampf geleitet, der auf dieser grossen Heizfläche die Wärme rasch an die Flüssigkeit abgiebt und so eine rasche Verdampfung ermöglicht, ähnlich eingerichtet ist der Apparat von Bour. — Beim Verdampfen des Saftes bildet sich ein fest an den Wandungen der Pfannen oder Kessel haftender Absatz, in den Colonien „Cal" genannt. Derselbe besteht fast aus reinem Calciumphosphat. Zu seiner Beseitigung heizt man die Pfannen „trokken," die anhaftende Masse wird dabei brüchig und kann mit dem Meissel leicht entfernt werden. — Abscheidung des Zuckers. Den fertig gekochten Saft brachte man früher in ein Reservoir, liess auf 45—50° erkalten, füllte die Masse von ausgeschiedenen Krystallen und Syrup in Fässer mit durchlöchertem Boden, und liess hier den Syrup abtropfen. Dieses mangelhafte Verfahren ist heute fast vollständig aufgegeben. In den meisten Siedereien kommt die Füllmasse in grössere flache Behälter, worin sie erkaltet und während 24 Stunden der Krystallbildung überlassen wird. Die Beendigung der Krystallisation erfolgt in Formen, aus denen dann endlich durch Oeffnen der Spitze der Syrup abläuft. Manche ältere Zuckersiedereien bedienen sich bereits zur Entfernung des Syrups der Centrifuge und decken darin mit Zuckerlösungen. — Ausbeute aus 1000 kg Zuckerrohr 55—65 kg Rohzucker, mit einem Gehalt an reinem Zucker von 80—95 Proc.; 20—25 Proc. Zucker gehen in den Syrup.

Das neuere Verfahren wird meist in grösseren Fabriken, welche von der Pflanzung getrennt sind, betrieben. Die Ausbeute ist gegenüber dem älteren um 33 Proc. erhöht und man gewinnt besseres (10 Proc. besser bezahltes) Produkt. Das Rohr gelangt, um ausgepresst zu werden durch ein Tuch ohne Ende zwischen ein System von 3 oder 5 grossen,

liegenden Hohlwalzen aus Gusseisen, von 1 m Durchmesser und 2 m Breite. Im *ersten Falle* liegen 2 Walzen neben einander und eine darüber, im anderen befinden sich 3 neben einander und zwei darüber; nur eine Walze wird bewegt, sie überträgt die Bewegung durch Zahn und Trieb auf die andern. Wiewohl die Walzen nur eine Drehung in 2 Minuten machen, sind wegen der Grösse derselben zur Bewegung doch 90 Pferdekraft erforderlich. Durch Heizung der Hohlwalzen mit Dampf und durch direkte Einwirkung von Dampf auf das Rohr während der Pressung wird die Ausbeute erheblich erhöht. Im *letzteren Falle* befindet sich die Presse, um Wärmeverlust zu vermeiden, unter grossen eisernen Glocken. Durch die hierbei zugleich erzielte Erwärmung des Saftes auf 60^0 ist derselbe auch vor Gährung geschützt. In neuerer Zeit ist empfohlen, das Rohr ähnlich wie die Rüben zu zerreiben und den Brei in hydraulischen Pressen zu entsaften, wobei man, um Veränderungen des Saftes zu vermeiden, $^1/_2$ Proc. vom Gewicht des Rohres Natriumsulfit zusetzen soll. (Erfolgreich in Louisiana angewandt, wo in Folge der nördlicheren Lage und des minder heissen Klima's das Rohr zuckerärmer und reicher an fremden Stoffen, als in den westindischen Besitzungen ist.) Das *Diffusionsverfahren* konnte bis jetzt keinen Fuss fassen, da es nicht gelang das Rohr in Schnitte zu zerschneiden, es zerriss in Folge der grossen Zartheit der Zellen; in den Diffusionsgefässen ballte sich die Masse zusammen und hinderte die Cirkulation, sodass häufig Gährung und Verluste eintraten. Neuerdings soll es aber Bouscarens durch Abänderungen der Schnitzelmaschine und durch schnelle Arbeit gelungen sein, die Diffusion mit grossem Vortheil einzuführen. — Der Saft gelangt nun aus einem Sammelbehalter durch Montejus auf die *Scheidepfanne*. Neuerdings hat man den Zusatz von Kalk ganz oder theilweise durch einen solchen von Binatriumsulfit (Perrier, Possoz, Cail & Co.) zu umgehen gesucht und nur, wenn der Saft dadurch nicht ganz klar wurde, noch Kalk, aber nicht mehr als bis zur Neutralisation, zugesetzt. Auch Magnesiumsalze sind zur Scheidung vorgeschlagen und sollen sich vielfach bewährt haben.

Der geschiedene Saft (Dünnsaft) gelangt (durch ein kleines Vorfilter) auf das *Kohlenfilter*, welches vorher schon zur Filtration von Dicksaft gedient hat. Dasselbe wird nach der Filtration dieses Dünnsaftes neu beschickt. — Der filtrirte Saft zeigt 17^0 Sacch; er erfährt nun zunächst eine *Concentration* auf 30^0 Sacch. und zwar dadurch, dass man ihn an den Condensationsröhren, welche den Saftdampf aus dem Vacuum fortführen, herabrieseln lässt. — Er gelangt dann in ein, dem in Rübenzuckerfabriken gebräuchlichen ganz ähnliches *Vacuum* und wird hier indirekt durch Dampf auf 46^0 Sacch. eingekocht, darauf durch ein frisches Filter laufen gelassen und neu auf ein, dem ersten äusserlich gleichendes, zweites Vacuum geschafft. Vielfach sind die gewöhnlichen Verdampfapparate der Rüben-Zuckerfabriken in Gebrauch (diese stammen bekanntlich aus den Colonien [Tischbein-Rillieux[1]). Einen eigenthümlichen die Wärme sehr ausnutzenden Apparat, den s. g. Dreikörperverdampfapparat, welcher weit verbreitet ist, hat Icery construirt. Man kocht *auf Korn* und verfährt hier genau wie bei der Verar-

beitung von Rüben (centrifugirt, deckt mit Dampf u. s. w.). Beispiel: Eine Fabrik die, täglich 480 hl Saft verarbeitet, bewältigt in 150 Tagen (einer Campagne) 7200 hl Saft und scheidet jähr. 1 200 000 kg Zucker ab; sie bedarf dazu einer Dampfmaschine von 92 Pferdekraft.

Aufsicht s. allgemeinen Theil des Abschn. und „Rübenzucker".

Raffinerie.

Allgemeines s. allgm. Th. d. Abschn.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Raffinade. I. *Beste Sorten:* 1) Brodraffinade, dieselbe darf höchstens 0,1 Proc. Verunreinigungen enthalten, oft sind nur Spuren davon vorhanden; 2) Krystallzucker (Krystallfarin der Engländer), derselbe enthält im Mittel 99,9 Proc. Zucker, 0,05 Proc. Wasser, 0,05 Proc. organische Substanzen und Asche. 3) Kandis, grosse, wohlausgebildete, farblose oder mehr oder weniger gefärbte Zuckerkrystalle (weisser, blonder, brauner Kandis). — II. *Geringere Sorten:* 4) Lumps, Klumpen von solchen Zuckerhüten, welche ihrer Ungleichmässigkeit und schlechten Farbe wegen zerschlagen werden. 5) Farina, Mehl von nicht ganz weissem (gelblichen) Zucker.

Brodraffinade, Farin und Lumps werden meist in den deutschen, Krystallzucker wird vorwiegend in englischen Raffinerien dargestellt, Kandis ist in Ostfriesland, Holland, Deutschland und Belgien und zur Herstellung des Weinliqueurs für die Champagnerfabrikation (s. d.) ausgedehnt in Frankreich begehrt. — Dem Zucker macht als allgemeines Versüssungsmittel neuerdings das Glycerin eine (sehr beschränkte) Concurrenz.

Nebenerzeugniss. 1) Raffinerie-Melasse (brauner Syrup), sie enthält ungefähr 50 Proc. Zucker, 2—6 Proc. Invertzucker (je nach der Arbeitsmethode). Syrup aus Colonialzucker enthält oft 10—20 Proc. Invertzucker, sie enthält ferner 32 Proc. Nichtzucker, 18 Proc. Wasser, 7—9 Proc. Asche. Raffinerie-Melasse besitzt stets saure Reaktion, oft entwickeln sich schon beim Erwärmen Essigsäure, Ameisensäure u. s. w. — Sie geht als Versüssungsmittel in die Lebküchlereien, in die Haushaltungen u. s. w. — 2) Schlamm von der Filtration (durch Zeug). Die Zusammensetzung

desselben wechselt je nach der Arbeit, ob nämlich nur mit Kalk oder auch mit Blut gekocht ist. Neben Calciumcarbonat enthält derselbe wesentlich ausgeschiedene Eiweissstoffe, ferner Calciumsalze einiger organischer Säuren (Citronensäure, Oxalsäure, Aconitsäure u. s. w.); er ist ein werthvolles Dungmittel. 3) Knochenkohlenschlamm und erschöpfte Knochenkohle. Zusammensetzung siehe bei Rübenzucker. [Die Knochenkohle wird ausgemerzt, sobald der Kohlenstoffgehalt unter 3 Proc. sinkt: der Gehalt an Calciumcarbonat ist sehr gering, (5—7 Proc.)]

Rohstoff. **Hauptrohstoff.** Rohzucker, sowohl aus Rüben als auch aus Zuckerrohr dargestellt (s. d.)

Hülfsrohstoff. Kalk, Knochenkohle (hier in feinerer Körnung [bei der Filtration] und in Mehlform [beim Kochen und Klären des Saftes] angewandt): unter Umständen auch Blut. Man verwendet solches von Ochsen, Hammeln, Kälbern, befreit es unmittelbar nach dem Schlachten der Thiere durch Schlagen von Fibrin und conservirt es durch Behandlung mit Schwefeldioxyd oder Natriumhyposulfit.

Fabrikation. **Uebersicht.** *Allgemeines.* Durch die Raffination sollen aus dem Zucker entfernt werden: Sand (von der Verpackung), Farbstoffe, Gummi, Extractivstoffe, nicht krystallisirender Zucker, organische und anorganische Alkali- und Erdsalze, aus dem Rübenzucker ausserdem in der Regel etwas Kalk, aus dem Colonialzucker freie Säure (durch Gährung beim Transport entstanden). — Man verarbeitet vielfach Rohr- und Rübenzucker gemeinsam (England, Holland, Belgien), um durch die Säure des ersteren das Calcium im letzterem zu neutralisiren. Im Allgemeinen wird Rübenzucker von den Raffinerien dem Colonialzucker vorgezogen. — Nach Scheibler hat die Fabrikation neuerdings keine anderen Fortschritte gemacht, als dass die mühsame Arbeit des Ausfüllens der Füllmasse in die Brodformen durch die mechanische Füllhauseinrichtung von Herbst (s. u.) so umgeändert worden ist, dass an Menschenarbeit bedeutend gespart wird. Indessen hat auch das „Centrifugiren" und die Behandlung der Knochenkohle erhebliche Verbesserungen erfahren.

Fabrikation von Brodraffinade, Melis, Lumps, Farina. Dasselbe besteht darin, zunächst die zu raffinirenden Rohzucker in Classen von gleicher Güte zu ordnen. Solche

Zucker, welche nicht so rein oder weiss sind, dass sie bei der nachherigen Filtration durch Knochenkohle ein hinreichend entfärbtes Klärsel ergeben, werden vielfach zunächst durch „Schleudern" von einem Theile des anhängenden Syrups befreit und können dann auch ohne Vermehrung der Filtration zu Raffinade verarbeitet werden: das Schleudern ist die beste und billigste Reinigungsmethode, es gelingt auf diese Weise leicht 50—60 Proc. des vorhandenen Nichtzuckers (bei einer Ausbeute von 92—94 Proc. des Rohzuckers an chemisch reinen Zucker] zu entfernen. — Die gleichartigen Rohzucker werden (gröblich) zerkleinert und darauf in Wasser gelöst (Schmelzen), hierbei unterwirft man sie zugleich einer Läuterung (Klärung). Durch Aufkochen werden nämlich die in der Lösung schwebenden sowie die gerinnenden Stoffe abgeschieden. Früher setzte man zur Erhöhung der Läuterung noch Knochenkohlenpulver, vielfach auch Blut zu (das gerinnende Eiweiss des Blutes umschloss die Verunreinigungen und unterstützte dadurch deren Beseitigung). Neuerdings ist man (in Deutschland fast allgemein) von diesen Zusätzen mehr zurückgekommen und wendet Blut, weil dadurch fremde Körper, namentlich Salze in den Saft kommen (der Gehalt an Alkali-Salzen beträgt 0,8—0,9 Proc. vom Gewichte des Blutes) überall nur da an, wo das Klärsel nicht völlig „blank" werden will. [Albuminpräparate sind in der Regel zu kostspielig.] Gegenwärtig kocht man fast allgemein nur mit wenig Kalk auf. Dabei wird veränderter Zucker in ameisensaures und laevulinsaures Calcium, die gummiartigen Stoffe werden in einen durch Knochenkohle leicht absorbirbaren Zustand übergeführt und viele organische Verbindungen erleiden Zersetzung bezw. Zerstörung. Das so behandelte „Klärsel" wird abgeschäumt und vom entstandenen Schlamme durch Filterpressen befreit, es besitzt eine Alkalinität von 0,03—0,05 Proc. (auf CaO berechnet). — Zur Trennung der beim Klären abgeschiedenen Stoffe vom Klärsel seiht man dieses alsdann durch Leinwand oder Baumwolle (Vorfilter) und lässt es darauf durch Knochenkohlenfilter gehen. Das farblose Klärsel wird nun in bekannter Weise verkocht und zwar auf Korn. Dabei pflegt man wohl mit Ultramarin zu bläuen. — Die weitere Behandlung der Füllmasse gleicht der bei der Fabrikation von festen Verbrauchsrohzucker (Melis), nur verfährt man überall mit grösserer Sorg-

im Vacu

Raf

mit Deckk

,

zerlegt in

w.
Melasse

osmosirt

x.
Osmosirter Syrup

y
Osmosewasser

eingekocht und zerlegt in

eingedampft

mit α vereinigt u. osmosirt

α.
Osmosesyrup
wird mit y vereinigt)

β.
Osmosirter Syrup
(geht nach x)

ε.
Osmosezucker
(als Einwurf
benutzt).

Raffin
I. kt.

γ
Melasse



falt: Die Masse wird angewärmt (um die ausgeschiedenen Krystalle zunächst wieder zu lösen), auf Formen gefüllt, in diesen gedeckt und zuletzt getrocknet. — Aus den Abfallsäften und Syrupen, welche aus den Formen abfliesen, sowie beim Decken, beim Ausdämpfen der Fässer u. s. w. gewonnen werden, stellt man durch nochmalige Klärung, Filtration durch Knochenkohle und durch Blankkochen die geringeren Sorten Raffinade her: Melis (beste Sorte), Lumps und Farina (gemahlene, gelbe Hüte.) S. d. eingelegte Tabelle.

Die *Fabrikation von Kandis* unterscheidet sich dem Wesen nach nur dadurch von der eben beschriebenen, dass man ein möglichst blankes Klärsel anwendet und sehr langsam krystallisiren lässt.

Ausführung. *Brodraffinade, Melis, Lumps, Farina.* Lösen, Schmelzen und Klaren. Die grösseren Rohzuckerklumpen werden durch Stachelwalzen groblich zerkleinert. Den in den Fässern noch hangen gebliebenen Zucker gewinnt man durch Ausdampfen der Fasser unter einer eisernen Glocke. — Man lost in Pfannen, welche den in der Rübenzuckerindustrie benutzten Scheidepfannen ahnlich sind und verwendet als Losungsmittel das Absusswasser der Filter (4–5° Brix). Die Erwärmung geschieht durch indirekten Dampf. Die Menge der (unter Umständen) zugesetzten (gepulverten) Knochenkohle betragt 5 Proc., die von Blut 1–2 Proc., die von Kalk 0,3 Proc. vom Zucker; reagirte der Saft sauer, so versetzt man bis zur Neutralisation mit Kalk. Beim Kochen setzt sich auf der Oberfläche ein schwarzer Schlamm ab, den man beseitigt. — Zum Durchseihen (Vorfilter) werden etwa 2 m lange 50 cm breite, aus weichem Baumwollenstoffe gefertigte Sacke verwandt. Um dieselben recht faltenreich zu machen, umgiebt man sie mit engeren Sacken. Diese Filter stehen in Holzkasten, welche mit Kupfer ausgeschlagen sind. Man lasst den Saft von innen nach aussen oder von aussen nach innen die Filter durchdringen. Das letztere Verfahren ist darum vorzuziehen, weil sich der Schlamm dann besser beseitigen lasst. Neuerdings wird auch eine für diesen Zweck etwas abgeanderte Filterpresse verwandt. Den gewonnenen Schlamm kocht man aus und verwendet die so erhaltene Lösung zum Lösen des Rohzuckers. — Die Filtration durch Kohle wird wie bei der Rübenzuckerfabrikation ausgeführt, nur sind die Filter grosser und weiter und die Knochenkohle ist feiner gekörnt. Man verwendet zwei oder (meist) drei Filter, welche der Saft nach einander durchsteigt. [Erhalt man nach dem Filtriren ein stark alkalisches Klarsel, so wird in einigen Raffinerien mit Phosphorsaure (auch mit schwefliger Saure, von Seyferth empfohlen) neutralisirt.] — Die Regenerirung der Knochenkohle ist hier leichter und einfacher als in der Rohzuckerfabrikation. Man braucht nur auszudampfen und

dann zu glühen; erst nach längerer Zeit ist die Anwendung der Salzsäure erforderlich. In den meisten deutschen Raffinerien ver- fährt man (sehr gründlich) wie folgt: Die Kohle wird mit ½ Proc. Soda oder Aetznatron anhaltend (wenigstens 4 Stunden lang) gekocht, hierauf 10 Stunden lang mit reinem („kondensirtem“) koche- den Wasser (mehrere Aufgüsse) behandelt; die Kohle passirt dann die Wäsche, geht in die Dämpfer, von da auf die Darre, alsdann in die Glühöfen, in welchen man sie stark glüht. Sie wird dann abgezogen, erkalten gelassen und mit wenig Salzsäure (0,2 – 0,4 Proc.) versetzt, um vorhandenes Calciumsulfid, welches sich beim Glüh- process durch Reduktion des Gypses gebildet hat, zu zersetzen. Hierauf wird die Kohle nochmals gewaschen und geht dann in die Filter, um nochmals gedämpft zu werden. — Das Verkochen des Klärsels geschieht gleichfalls wie bei der Rohzuckerarbeit im Vacuum. — In der Füllstube herrscht eine gleichmässige Tem- peratur von 30—35°. Die Füllmasse wird hier auf 80—85° (in Russ- land, wo man sehr harten Zucker verlangt, auf 90°) angewärmt und vorsichtig (um Zusammenballung zu verhindern) beim Erkalten ge- rührt. Nach Abkühlung bis auf die Temperatur der Füllstube schöpft man die Masse mit grossen halbkugelförmigen Löffeln (Schöpfkellendurchmesser 25 cm) zunächst in die Füllbecken (kupferne, runde oder ovale Schalen mit breitem Ausguss), um sie aus diesen dann in die Hutformen zu vertheilen. Diese letzteren wurden früher aus glassirtem Thon gefertigt, jetzt verwendet man allgemein lackirtes Eisen. Zur Darstellung der feineren Zuckerarten werden kleine, für die Nachprodukte grössere For- men benutzt. [Zur Unterstützung der für die Arbeiter sehr anstren- genden Arbeit des Füllens sind verschiedene Maschinen im Gebrauch.] Man feuchtet die Formen zunächst, um das Festkleben des Zuckers in ihnen zu vermeiden, vor dem Gebrauche mit einem Schwamme an; die offene Spitze wird vor dem Einfüllen mit einem leinenen Läppchen, jetzt meist mittelst kurzer verzinnter Nägel oder hölzerner, mit Leder oder Gummi überzogener Stifte zugestopft. Die Formen sind so aufgestellt, dass sie sich gegenseitig stützen und einander halten; sie werden um eine möglichst gleichmässige Waare zu erzielen zunächst halb, dann bis auf 1 cm unterhalb des Randes gefüllt. Sobald sich eine Krystallkruste zeigt, sticht man (mehr- mals) an der Wandung der Form mit einem 4 cm breiten, 2 cm dicken Spatel aus Buchenholz (Störmesser) herab und zieht dieses darauf in der Mitte empor, um die gebildeten und auf dem Grund niedergesunkenen Krystalle emporzuziehen und gleichmässig zu ver- theilen. Das „Stören“ darf nicht zu früh und nicht zu spät ge- schehen, sonst wird der Zucker streifig. Nach 8–12 Stunden ist der grösste Theil auskrystallisirt. – Die Formen gelangen dann auf die s. g. Zuckerböden, grosse, niedrige, gut belichtete Räume mit einer Temperatur von 25–28° C. Sie werden hier in Gestelle gebracht; man zieht die Pfropfen heraus, worauf der s. g. „grüne Syrup“ (¼ vom Gewicht des Hutes) innerhalb 6—7 Tagen abtropft. Mittelst einer kleinen Hacke wird jetzt die obere Schicht der Brode etwa 3–5 cm tief abgehackt und abgekratzt, oder mittelst einer besonderen Maschine ausgedreht. Die breite Oberfläche (Grundfläche

des Hutes) wird dann zum Theil durch die abgeschabte Zuckermasse, zum Theil durch gemahlene, gute Abfälle, die man feststampft, mit Hülfe des sogenannten „Kuhfusses" ebengemacht, worauf man mit dem **Decken** beginnt. Man hält die Temperatur dabei möglichst niedrig, damit nicht mehr Zucker als nöthig gelöst werde. Früher wurde, um den Vorgang zu einem allmählichen und recht gleichmässigen zu machen, in der Weise gedeckt, dass man einen reinen (nicht zu fetten und nicht zu mageren) Thonbrei auflegte. Man bedurfte dazu aber oft mehrerer Decken und eines Zeitraumes von 24 Tagen. Jetzt wird derselbe Erfolg in 7—8 Tagen durch Anwendung von s. g. „Deckklarsel", d. h. einer gesättigten, reinen Zuckerlösung an Stelle des Thons erreicht. Man giebt gewöhnlich 3 Decken, für sehr feines Produkt 5—6 und verfährt planmässig, d. h. verwendet zur ersten Decke Syrup, welcher früher schon als zweite Decke gedient hat, zur zweiten Syrup vom dritten Decken und so fort, nur zur letzten Decke wird frisches Klarsel genommen. Jede Form durchsickert im ganzen etwa 1 l Deckklarsel. Sobald der Syrup farblos abfliesst, hört man mit Decken auf und beseitigt die letzten im Hut noch enthaltenen Safttheile mit Hülfe des sogenannten **Nutschapparates**. Dadurch wird das ganze Verfahren ausserordentlich beschleunigt. Das „Abnutschen" besteht darin, dass man den Luftdruck unterhalb der Formspitze vermindert und so einen Theil des erhöhten Atmosphärendrucks auf die Bodenseite des Brodes wirken und den Syrup von hier nach der Formspitze treiben lässt. Zu diesem Zweck laufen unter der Stellage, in der sich die gefüllten Formen befinden, eiserne Röhren, welche mit einer Anzahl offener Ansätze oder Stutzen versehen sind. In diese werden die Spitzen der Hüte mittelst des s. g. „Nutschhütchens" (aus Gummi) eingefügt. Den luftdichten Schluss bewirkt das Gewicht der gefüllten Formen. Eine mit den eisernen Röhren verbundene Luftpumpe saugt den Syrup in ein Sammelgefäss, den Syrupbehälter. — Nach beendetem Nutschen werden die Brode aus den Formen genommen (**gelöscht**) und **angespitzt**, d. h. auf einer drehbankartigen Maschine wird die immer noch etwas feuchte Spitze durch Abdrehen stumpfer gemacht. — Die Hüte bleiben nun auf einer mit Papier belegten Stelle des Bodens (mit der Form oder einer Papierkappe bedeckt) so lange stehen, bis sich die Feuchtigkeit von der Spitze gleichmässig vertheilt, „verzogen" hat; um dieses zu erleichtern kehrt man die Hüte von Zeit zu Zeit um. Sie werden schliesslich zum **Trocknen** einen Tag lang der freien Luft ausgesetzt und gelangen dann (mit Papier bedeckt) in die, durch Dampfheizröhren geheizte Trockenstube. Dieselbe ist mit Oeffnungen zum Einströmen der trocknen und zum Abziehen der feuchten Luft versehen. Sie fasst 2000—4000 Brode (auf Gestellen). Man wärmt allmählich (damit der Zucker nicht schmelze) auf 50—60° und lässt nachher ebenso allmählich erkalten. Die Vollendung des Vorgangs wird durch den Anschlag, bei dem ein heller Klang erfolgen muss, erkannt.

Die **Verarbeitung der Zuckerabfälle und Nachprodukte**, auf Melis, Lumps, Farinzucker und Melasse gleicht in der Ausführung der Rohzuckerarbeit. Man verwendet grössere Formen und zur Abscheidung des Zuckers mehr Zeit. Melis wird scharf gedeckt

und wohl mit Ultramarin (besser mit Indigcarmin) gebleuet. Hüte mit gelber Spitze werden durch Abschlagen von diesen befreit, dann noch weiter in Stucke zerschlagen und bilden so den „Lumps". Das noch gelbere Produkt vermahlt man zu Farin.

Fabrikation von Kandis. Bei dieser verwendet man für weissen Kandis besten Zucker und verdampft auf 40° Br.; für blonden Kandis Havanna- und indischen Zucker und verdampft auf 40½ Br., für braunen wird Brasilzucker benutzt und auf 41° Br. (nur zur schwachen Fadenprobe) eingekocht. Nun wird die Fullmasse mit Hulfe der Füllbecken in die s.g. Kandispotten geschafft. Dies sind kupferne, runde Napfe, mit schragen Wanden und feinen Oeffnungen in den Wanden, um Bindfaden zum Ansetzen für die Krystalle hindurchziehen zu können. Die Potten werden nach der Füllung mit Papier verklebt und in die Kandisstube geschafft. Eine solche ist mit geeigneten Gestellen versehen, sie fasst etwa 300 Potten, welche durch Flaschenzüge emporgezogen und etagenformig aufgestellt werden. Die Kandisstube unterscheidet sich wesentlich dadurch von der Zuckerstube, dass sie gar nicht ventilirt wird. Man erstrebt eine sehr langsame Abkühlung; 72—76 Stunden lang wird die Temperatur auf 60° gelassen, dann heizt man nicht mehr, halt aber die Stube noch 9 Tage, innerhalb deren die Temperatur auf 35—38° sinkt, verschlossen. Nun wird in die Krustendecke der einzelnen Potten ein Loch gestossen, worauf man dieselben schrag stellt, um dadurch das Ausfliessen des Syrups zu ermoglichen. Man spült mit lauwarmem Wasser nach und trocknet den Kandis innerhalb 24 Stunden bei 36—40°. Der Syrup wird auf Hutzucker verarbeitet. Ausbeute 50—60 Proc.

Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn.

XI. Gährungsgewerbe.

Allgemeines.*)

Allgemeines. Ueber die Steuer-, statistischen, überhaupt die wirthschaftlichen Verhältnisse s. das nähere in den Kapiteln Wein, Bier, Spiritus, Essig.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Alkoholhaltige Flüssigkeiten: Wein, Bier, Spiritus (Branntwein) [und essigsäurehaltige Flüssigkeiten (Essig)]. — Wein ist ein Gemisch von vorherrschend Wasser und Aethylalkohol, mit kleineren Mengen von Säure (Kohlensäure) und den s.g. aromatischen und blumebildenden Bestandtheilen. Oft enthalt der Wein auch Zucker. Bier enthalt neben Aethylalkohol, Wasser, Kohlensaure und den das bittere Aroma ertheilenden Stoffen s. g. Extraktivstoffe (Starkemehl, Zucker, Dextrin und Hefe). Spiritus ist ein Gemisch von Wasser und Alkohol, welches mehr oder weniger höhere Homologe des Aethylalkohol (Fuselöl), Aldehyd u. s. w. enthält. Der Essig bildet ein Gemisch von Essigsaure, Wasser und denjenigen Stoffen, welche die (alkoholische) Flüssigkeit, aus der der Essig gewonnen wurde, enthielt und die bei der Essigbildung keine Zersetzung erlitten. [Man gewinnt auch bei der trockuen Destillation des Holzes Essig, Bd. I, 75]. Die Hauptprodukte der Gährungsgewerbe dienen meist (Wein, Bier, Branntwein, Essig) als Genussmittel; Spiritus und Essig gehen auch als Rohstoffe und Hülfsrohstoffe in andere Fabrikationen. — Wein, [Bier] und namentlich Spiritus dienen zur Essigfabrikation.

Nebenerzeugniss. Die Rückstände von der Verarbeitung der betreffenden Rohstoffe (Treber, Schlempe u. s. w.). Sie werden zum grossen Theile als Viehfutter verwandt.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Stärkemehl- und zuckerreiche Pflanzentheile. Cellulose hat sich, wiewohl sie

*) Bei der Beschreibung des Verzuckerungs- und des Gährungsprocesses sind im Wesentlichen die Ausführungen Maercker's (Handbuch der Spiritusfabrikation und Referat in Hofmann's Ber. über die Entw. der chem. Industrie u. s. w.) zu Grunde gelegt und wiedergegeben.

in Stärke und Zucker überführbar ist, noch nicht gew bringend auf diese verarbeiten lassen. Von den Stärke lieternden Rohstoffen kommen namentlich Getreide (Gerste, Rogg Weizen, Mais, Reis) und Kartoffeln, von den zuckerre besonders die Beeren des Weinstocks und die Wurzeln der Zuck ruben in Betracht.

Zur Fabrikation von Wein sind nur die Beeren des We stocks, zu der von Bier nur die (an „Nichtstarke" armen) Getr (namentlich Gerste) verwendbar. Alkohol kann (da er sich dur Destillation leicht von verunreinigenden Bestandtheilen trennen la aus allen Starke oder Zucker führenden Stoffen gewonnen werd Die Essigfabrikation setzt dagegen, falls man bei ihr nicht u mittelbar vom Spiritus ausgeht, einen verhaltnissmassig reinen R stoff voraus.

Hülfsrohstoff. Hefe (s. S. 332).

Fabrikation. **Uebersicht.** Die **Fabrikation** de **Weines** besteht in der Abscheidung des **Saftes** von de Trauben und der Ueberführung eines mehr oder minde grossen Theils des in diesen enthaltenen Zuckers in Alkoho (Kohlensäure u. a.) — Bei der **Bierfabrikation** handelt es sich um 1) die Darstellung eines Auszuges aus gekeimten Korn (Malz), meist von Gerste, dann 2) um die Verwandlung eines Theiles des darin enthaltenen Stärkemehls in Zucker, darauf folgt 3) die Einfügung des Hopfenaroms in die „Würze" und hierauf endlich 4) die Ueberführung eines Theiles Zucker in Alkohol (Kohlensäure u. a.). — Die Gewinnung von **Spiritus** und **Branntwein** geht von stärkemehl- oder zuckerreichem Rohstoffe aus. Sie führt in ersterem (Getreide, Kartoffeln, Mais, Reis u. s. w.) die gesammte Menge des vorhandenen Stärkemehls in Zucker über, verwandelt diesen darauf in Alkohol (Kohlensäure u. a.) und scheidet alsdann den Alkohol durch Destillation ab. Die Verarbeitung von zuckerführenden Rohstoffen gleicht ganz der von stärkemehlhaltigen, nur fällt hier die Ueberführung von Stärke in Zucker weg. — In der **Essigfabrikation** wird, falls man nicht (wie in den meisten Fällen) unmittelbar eine alkoholische Flüssigkeit verwendet (Spiritus, Wein, Bier), zunächst eine solche hergestellt und diese dann in Essigsäure verwandelt.

Hieraus ergiebt sich, dass allen diesen Gewerben eine Reaction gemeinsam ist, die **Verwandlung des Zuckers in Alkohol** (Kohlensäure u. s. w.) Eine zweite, die **Verzuckerung des Stärkemehls** spielt in mehreren derselben

eine wichtige Rolle. Diese beiden Vorgänge sollen daher namentlich in theoretischer Hinsicht in diesem allgemeinen Theile behandelt werden.

Verzuckerungsprocess. *Uebersicht.* Zur Verwandlung des Stärkemehls in Zucker sind zwei Reaktionen technisch ausführbar und im Gebrauche: die Behandlung des Stärkemehls mit verdünnten Säuren und die Behandlung mit Diastase, einem in gemalztem Getreide vorhandenen Stoffe. Im ersteren Falle entsteht Dextrose, im letzteren nicht (s. w. u.). Die Diastase ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver von neutraler Reaktion, leicht löslich in Wasser, durch Alkohol daraus ausfällbar; durch öfters wiederholtes Ausfällen mit Alkohol verliert die Diastase an Wirksamkeit. [Die Zusammensetzung der Diastase wird verschieden angegeben (von 3 bis 15% Stickstoff); man besitzt kein Urtheil über die Reinheit der analysirten Körper.]

Säureverfahren. Bei diesem kommt zwar das verzuckernde Reagens (man verwendet meist Schwefelsäure) billiger zu stehen als Diastase und kann es nach Vollendung des Vorganges durch Neutralisation mehr oder weniger beseitigt werden, allein für diejenigen Flüssigkeiten, welche nicht destillirt werden, aber später als Genussmittel dienen sollen (z. B. Bier), ist es nicht verwendbar, und für diejenigen, bei denen die Abfälle verfüttert werden, ist es unwirthschaftlich. Man benutzt diese Umsetzung in Deutschland daher nur dort, wo abgeschiedenes, reines Stärkemehl verzuckert werden soll (Traubenzuckerfabrikation). In Italien wird dagegen ganz allgemein der Mais zur Spiritusfabrikation mit Schwefelsäure verzuckert. Man verwerthet die Schlämpe dort nicht.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärkemehl entstehen folgende Produkte: Stärke, lösliche Stärke, Amylodextrin I., Amylodextrin II., Erythrodextrin, Achroodextrin, Maltose, Dextrose. Stärke und lösliche Stärke geben mit Jod eine blaue Reaktion, Amylodextrin I. giebt damit eine violette, Amylodextrin II., sowie Erythrodextrin eine rothe, Achroodextrin, Maltose und Dextrose geben gar keine. Durch Alkohol werden mit Ausnahme von Maltose und Dextrose alle gefällt.

Verzuckerung mittelst Diastase. Dieselbe wird in den Gährungsgewerben allgemein angewandt. Sie zerfällt in I. die Erzeugung der Diastase (Malzfabrikation) und in II. die Einwirkung der Diastase auf Stärkemehl (**Verzuckerungsprocess**).

Malzfabrikation. *Uebersicht.* Werden die Körner der Getreidearten mit Wasser getränkt (einquellen) und darauf in dicker (die Wärmeabgabe erschwerender) Schicht

(Hanfen) sich selbst überlassen, so beginnt das Wachs… in denselben. Es entwickelt sich zunächst das Organ, … dem der Wurzelkeim (radicula) entsteht, dann dag… aus dem sich der Blattkeim, das „Federchen" (plumula) …

Fast allgemein wird zur Malzfabrikation Gerste ge… wählt, weil sich in ihr die grösste Menge von Diastase e… wickelt. Dem Gerstenmalze steht an Wirksamkeit (de… Verzuckerungsvorgange) am nächsten das Hafermalz, e… folgt das aus Roggen, am unwirksamsten ist Weizen… (Roggenmalz soll leicht Veranlassung zur Säurebildung … den verzuckerten Flüssigkeiten geben.) Es ist für das … lingen erforderlich, die Körner möglichst gleichgross … nehmen und sorgfältig zu reinigen.

Quellen. Zum Quellen (Weichen) ist hartes (kalkhalt… Wasser weichem vorzuziehen, da letzteres der Gerste mehr P… phorsäure und Kali entzieht als ersteres; auch ein hoher E… gehalt des Quellwassers wirkt schädlich. Luftzutritt wirkt wäh… der Quellung vortheilhaft. — Die Wasseraufnahme findet bei hö… Temperatur rascher als bei niedriger statt, sie dauert im Somm… oft nur $1\frac{1}{2}$ – 2, im Winter 5–6 Tage. Die Quellung wird … beendigt angesehen, wenn eine etwa stecknadelgrosse Masse … Korns noch ungequollen ist. Es hat dann eine Gewichtsvermeh… um 30–60 Proc., eine solche an Raum um 25 Proc. stattgefund…

Theoretisches. Beim Keimungsvorgange selbst fä… die Bedingung für die Bildung der höchsterreichbar… Diastasemengen nicht vollkommen mit den günstigste… Bedingungen für den kräftigsten und schnellsten Verla… des Wachsthums zusammen. Eine durch niedrige Temperatu… verzögerte Keimung befördert die Diastasebildung. Währen… des Verlaufs der Keimung findet eine Zunahme der in Wass… und der in Alkohol löslichen, stickstoffhaltigen Bestandtheile … Korne statt (Diastasebildung) [um 0,878 Proc. nach Stein, u… 0,40 - 0,67 Proc. nach Johr, um 1,20 Proc. nach Schneider]. Auch Asparagin, sowie peptonisirende Fermente, d. h. solche, welch… wie die Verdauungsflüssigkeit im Magen wirken, entstehen dab… Der Verlust an Stärkemehl beträgt rund 4 Proc. An Dextrin find… eine Zunahme von 1,43 Proc. statt, nebenbei entsteht auch Maltose (s. u.). Die fettartigen Bestandtheile des Korns werden in Fettsäure… und Glycerin gespalten. Ausserdem bilden sich Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und andere Säuren der Fettsäurereihe mit noch höherem Kohlenstoffgehalte, Citronensäure, Apfelsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure. Der Holzfasergehalt wächst nicht erheblich. — Die Hauptmenge der Diastase ist in dem Mehlkörper (Eiweiss, Albumin) des Samenkornes enthalten. Der Graskeim ist vollständig frei davon. Gewisse Mengen finden sich aber in den Wurzelkeimen und gehen darum beim Entfernen derselben, wie es beim Rösten (Darrmalzbereitung) geschieht, verloren. Daher besitzt auch frisches, nicht

gedarrtes Malz (Grünmalz) eine weit starkere verzuckernde Kraft als Darrmalz. Es besitzen namlich gleiche Gewichte Grünmalz und Darrmalz dieselbe Wirkung. — Lintuer giebt nach Fohu's Untersuchungen folgende Statik über die Veranderung des Gerstenkorns beim Keimen. 100 Th. trockner Gerste (46,6 C, 7,1 H, 2,5 N, 41,0 H_2O, 2,4 Asche) liefern: 99,0 Th. trockener, quellreifer Gerste (46,0 C, 6,3 H, 2,6 N, 42,0 O, 2,1 Asche). Diese geben 88,8 Th. trockenes Luftmalz (38,9 C, 5,5 H, 2,5 N, 39,8 O, 2,1 Asche). Somit ist der Gerste bis zum fertigen Malz entzogen 11,2 Proc. und zwar 7,7 C, 1,6 H, 0,0 N, 1,6 O, 0,3 Asche. Diese 11,2 Proc. sind theilweis zur Bildung der Keime verwandt. 100 Th. Gerstentrockensubstanz geben 4,5–5,0 Th. Wurzelkeime, welche enthalten: Feuchtigkeit 8,0 Proc., Asche 6,8 Proc., Proteinstoffe 23,0 Proc., Holzfaser 17,5 Proc., stickstofffreie Extractstoffe 42,2 Proc., Fett 2,5 Proc. — Trockenes Malz (Grünmalz) mit Keimen enthält 3,24 Proc. Asche, 12,38 Proc. Proteinstoffe, 8,19 Proc. Holzfaser, 73,33 Proc. stickstofffreie Extractstoffe, 2,86 Proc. Fett. — Gedorrtes, trockenes Malz (Darrmalz) ohne Keime enthalt 2,49 Proc. Asche, 10,16 Proc. Proteinstoffe, 9,40 Proc. Holzfaser, 75,46 Proc. stickstofffreie Extractstoffe, 2,49 Proc. Fett. – 100 Th. Gerstentrockensubstanz enthalten an Asche 2,95. 100 Th. dieser Asche enthalten 16,4 Kali, 6,3 Natron, 4,5 Kalk, 7,7 Magnesis, 0,9 Eisenoxyd, 36,9 Phosphorsäure, 1,5 Schwefelsäure, 23,2 lösliche Kieselsäure, 8,4 unlösliche Kieselsäure, 1,2 Chlor. 100 Th. Gerstenmalztrockensubstanz enthalten 2,61 Asche. 100 Th. dieser Asche enthalten 14,4 Kali, 4,9 Natron, 5,0 Kalk, 8,3 Magnesia, 1,4 Eisenoxyd, 31,2 Phosphorsaure, 1,3 Schwefelsaure, 23,4 lösliche Kieselsaure, 9,3 unlösliche Kieselsäure, 0,8 Chlor. — Der Keimungsvorgang lässt sich mit einem langsamen Oxydations- oder Verbrennungsprocesse vergleichen, denn es entstehen dabei die Verbrennungsprodukte (Kohlendioxyd und Wasser) und es wird Wärme entwickelt. Dieser Verbrennungsvorgang erfasst hauptsächlich das Stärkemehl, welches dabei zum Theil (ungef. 5 Proc.) aufgezehrt wird: $C_6 H_{10} O_5 + 12 O = 6 CO_2 + 5 H_2O$. In Folge der dabei entwickelten Warme kann sich die Temperatur bedeutend über die der Umgebung erheben. Eine zweckmassige Regulirung (auf 14 bis 16° R.) ist daher die Grundbedingung einer wirthschaftlichen Malzbereitung.

Betrieb. Die Keimbildung der mit Feuchtigkeit gesättigten Gerste wird dadurch eingeleitet, dass man dieselbe in Haufen „setzt". Dadurch schneidet man die abkühlende Wirkung der umgebenden Luft von allen Körnern (mit Ausnahme der an der Oberfläche befindlichen) ab. Eine Regelung des Vorgangs ist dadurch ermöglicht, dass man die Gerste in grössere oder kleinere Haufen setzen kann, und dadurch im ersten Falle eine Erhöhung, im letzteren eine Erniedrigung der Temperatur erzielt. Die Gleich-

mässigkeit im Wachsthume der einzelnen Körner wird durch rechtzeitige, sorgfältige Umschaufelung erreicht. Dadurch kommen die im Inneren des Haufens befindlichen, stärker gewachsenen Körner an die kühlere das Wachsen verzögernde Oberfläche, andererseits gelangen die weniger entwickelten Körner von Aussen nach Innen und werden dadurch kräftiger erwärmt. — Da es für die Spiritusfabrikation im Gegensatze zur Brauerei hauptsächlich auf grösste Ausdehnung der Diastasebildung ankommt, so lässt man Brennereimalz etwas weiter wachsen als Brauereimalz. — Beim **Malzen** sind zwei Verfahren zu unterscheiden. Entweder verhindert man (durch rechtzeitiges Umschaufeln), dass die Keime der einzelnen Körner durcheinander wachsen (**Schaufelmalz**) oder man befördert diese absichtlich dadurch, dass das Malz mehr in Ruhe gelassen wird (**Filzmalz**). [Das Filzmalz hat für die Spiritusfabrikation (s. d.) mancherlei Vorzüge, wird aber nur in beschränktem Umfange benutzt.] Das auf diese oder jene Art gewonnene Erzeugniss heisst: **Grünmalz** (44,9 Proc. Wasser). Es wird meist vor der weiteren Verwendung getrocknet. Geschieht dies nur durch atmosphärische Wärme, so erzeugt man **Luftmalz** (12 Proc. Wasser), bei Anwendung von künstlicher Wärme erhält man **Darrmalz** (wasserfrei). Dem „Darren" muss, um eine zu rasche Erwärmung, welche die Gefahr der Kleisterbildung in sich schliesst vorzubeugen, stets eine Lufttrocknung vorangehen. **Malzausbeute**: 100 Th. Gerste geben 145 bis 150 Th. Grünmalz, 90 bis 92 Th. Luftmalz, 80 bis 82 Th. Darrmalz. Ueber die **Ausführung** des Malzens s. Kap. „Spiritus" und „Bier".

Verzuckerungsvorgang. Uebersicht und Theorie. Bei der Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl bei Temperaturen unter 65° C. entsteht eine (vergährungsfähige) Zuckerart und Dextrin (nicht vergährungsfähig). Diese Zuckerart ist nicht, wie früher allgemein angenommen wurde, Dextrose (Traubenzucker), sondern **Maltose** (Dubrunfaut) $C_{18} H_{34} O_{17}$, vielleicht $(C_6 H_{12} O_6)_2$, $C_6 H_{10} O_5$. (H_2O). Sie steht zwischen Dextrin und Dextrose. Dextrose entsteht nur bei der Verzuckerung von Stärkemehl durch Schwefelsäure. Die Maltose unterscheidet sich von der Dextrose dadurch, dass sie ohne Wirkung auf Barfoed's Reagens*), ferner in Alkohol schwerer löslich ist, die Polarisationsebene dreimal so stark dreht und nur zwei Drittheile des Reduktionsvermögens für Fehling'sche Lösung besitzt. — Neben der Maltose entsteht beim Verzuckerungsvorgange noch Achroodextrin. Der Bildung von Dextrin geht die von Amylodextrin voraus. — Beim normalen Verlaufe des Verzuckerungsvorgangs durch

*) Dasselbe besteht aus einer Lösung von 13,3 g neutralem Kupferacetat, 5 ccm Essigsäure (35 Proc.) in 200 ccm Wasser. — Dextrose scheidet daraus selbst in der Kälte rothes Kupferoxydul aus.

Diastase werden von 4 Mol. Stärkemehl 2 Mol. Wasser aufgenommen, um damit Maltose und Dextrin zu bilden; wahrscheinlich: $4\,C_6\,H_{10}\,O_5$ (Starke) + $2\,H_2\,O$ = $C_{18}\,H_{34}\,O_{17}$ (Maltose) + $C_6\,H_{10}\,O_5$ (Dextrin). Bei Temperaturen oberhalb 65° C. bildet sich weniger Maltose und mehr Dextrin, wahrscheinlich nach der Gleichung: $6\,C_6\,H_{10}\,O_5$ (Starke) + $2\,H_2\,O$ = $C_{18}\,H_{34}\,O_{17}$ (Maltose) + $3\,C_6H_{10}O_5$ (Dextrin). Oberhalb 75° C. erlischt das Invertirungsvermogens der Diastase für Stärke vollkommen. Bei unvollständigem Verlaufe des Vorgangs entsteht Erythrodextrin.

Wennschon das Dextrin innerhalb der Zeit, welche man für die Gährung einzuhalten pflegt, nicht gährungsfähig ist, so kann es doch vergährbar gemacht werden, nämlich dadurch, dass man es in eine gährungsfähige Zuckerart verwandelt. Dieses geschieht während der Gährung und zwar durch die Einwirkung (Nachwirkung) der von dem Verzuckerungsprocesse her noch vorhandenen Diastase (Märcker). Es ist daher für die Erschöpfung des gährungsfähigen Materials erforderlich, der „Maische“ noch Diastase für die Gährung zu erhalten.

Man kann sich die Umsetzung der Stärke durch Diastase so denken, dass aus der Starke zunachst zwei vergahrungsfahige Gruppen $C_6H_{12}O_6$ und zwei nicht vergahrungsfahige (Kupferoxyd reducirende) $C_6\,H_{12}\,O_5$ entstehen, von diesen letzteren ist eine mit den beiden reducirenden Gruppen zu Maltose verbunden. Damit ist vorlaufig die Wirkung der Diastase beendet; sobald jedoch spater durch die Gahrung ein Theil der Gruppen $C_6\,H_{12}\,O_6$ zerstört wird, kann die Diastase wieder wirken, indem sie das ursprüngliche Verhaltniss von 1 : 1 wiederherstellt u. s. w., bis eine durch die fortlaufende Gahrung bedingte vollstandige Invertirung des Dextrins stattgefunden hat. — In der Bierfabrikation, wo (behufs Einfügung des Hopfenaromas) die Diastase gleich nach dem Verzuckerungsprocesse durch Aufkochen zersetzt wird, ist die Vergahrung des Dextrins ausgeschlossen. [Die Versuche über die Vergahrung von Bierwürzen, aus denen auch eine Vergahrung von Dextrin hervorzugehen scheint, ergeben eine solche nicht, wenn man den Zuckergehalt der „Würzen“ vor der Gährung nicht, wie dies fruher üblich war, auf Dextrose, sondern **auf Maltose, d. h. $^1/_3$ höher berechnet.]**

Die nachwirkende Kraft der Diastase wird gestört bezw. zerstört durch eine zu hohe Temperatur und durch die Gegenwart von Säuren. Von letzteren kommt in den Gährungsgewerben besonders Milchsäure in Betracht (mehr als 6 g von dieser im 1 wirken schädlich). Sprungweise auftretende, schlechte Vergährungen sind meistens auf diesen Umstand zurückzuführen. — Zu hohe Temperatur bewirkt eine Zersetzung der Diastase. [Die in den Gährungsgewerben vielfach auftretende Milchsaure rührt, falls sie nicht absichtlich (s. Kunsthefe) erzeugt wurde, meist von mangelnder

Reinlichkeit der Gefässe her. Eine solche rächt sich dann schliess-lich durch schlechte Vergahrung.]

Vor dem eigentlichen Verzuckerungsvorgange findet zur Einleitung desselben eine Art **Verflüssigung** (Verkleiste-rung) **der Stärke** statt. Daruber, ob dieselben einer wirkl Lösung im Wasser vergleichbar sei oder nur ein Aufquellen darst urtheilt Marcker folgendermaassen: Fur die erstere Erklarung spricht der Umstand, dass sich ein dunner Kleister mit Leichti durch Filtrirpapier filtriren lässt; gegen dieselbe aber, dass der Kleis keine diosmotischen Eigenschaften besitzt, dass er nicht in Membranen diffundirt. Eine Losung im engeren Sinne, we als eine chemische Verbindung der gelosten Substanz mit Wasser aufzufassen ist, stellt daher der Kleister jedenfalls nicht da wohl aber konnte seine Bildung in eine Linie mit der Losung Dextrin, Eiweissstoffen, Gummi- und Pectinstoffen u. s. w. ge werden, welche ebenfalls keine diosmotischen Eigenschaften ze Aber auch mit der Lösung dieser Substanzen ist die Kleisterbild nicht einmal voll zu vergleichen, denn dieselben stellen immer eine innigere Verbindung mit Wasser dar; ihre Lösung wird von porosen Korpern unverändert eingesogen, beim Ausfallen du Fällungsmittel lösen sie sich nach dem Entfernen der Fällungsm (z. B Dextrin durch Alkohol) sogleich wieder in kaltem Was Verkleisterte Stärke wird jedoch von einem porosen Backstein aufgesogen, dass nur das Wasser von den Poren aufgenommen we die Stärke aber in Form einer Haut zurückbleibt. Beim Gefrier von Kleister scheidet sich das Stärkemehl ebenfalls unlöslich und löst sich in kaltem Wasser nicht wieder, erst bei der normale Verkleisterungstemperatur findet eine Ruckbildung zu Kleister sta Demnach dürfte die Stärke nicht einmal eine im weiteren Sinn lösliche Substanz genannt werden.

Ausführung s. in Kap. „Bier“ und „Spiritus“.

Gährung. *Uebersicht.* Unter Gährung versteht man im Allgemeinen eine Zersetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen, welche durch stickstoff-kohlenstoffhaltige, organisirte Verbindungen (Fermente) bewirkt wird. In der meisten Fällen ist, wenn man von Gährung spricht, der zerlegte Stoff Zucker. Je nach dem Haupterzeugniss des Vorgangs wird unterschieden zwischen alkoholischen, Essigsäure-, Milchsäure-, Buttersäure- u. s. w. Gährungen. Die eingehendste Untersuchung und Erörterung hat vermöge ihrer grossen Bedeutung in den s. g. Gährungsgewerben allzeit die alkoholische Gährung gefunden.

Alkoholische Gährung. Uebersicht. Die bezüglichen Untersuchungen reichen bis in die allerneueste Zeit; sie haben noch keine abschliessende und umfassende Erklärung der Gährungserscheinungen herbeigeführt. Das bis jetzt erzielte

Ergebniss lässt sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen: Die alkoholische Gährung äussert sich in der Spaltung von Zucker in Aethylalkohol und Kohlendioxyd: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$. Nebenbei entstehen im Betriebe stets Bernsteinsäure, Glycerin und andere noch nicht näher bekannte Verbindungen (5—6 Proc. des durch die Gährung zersetzten Zuckers). — Dieser Gährungserscheinung liegt das Wachsthum der Hefepflanze (Saccharomyces cerevisiae) zu Grunde und zwar ein Wachsthum bei ungewöhnlichen Verhältnissen, nämlich bei Sauerstoffabschluss. Die wachsende und kräftig ernährte Hefepflanze erzeugt unter diesen Umständen (bei Sauerstoffabschluss) nur Alkohol und Kohlendioxyd (*reine Gährung*). Beim Absterben der Pflanze, wie es im Betriebe kaum zu umgehen ist, entstehen ausserdem die obengenannten Nebenerzeugnisse (*unreine Gährung*).

Theorie und Geschichte. Die ersten eigentlichen Untersuchungen über Gährungserscheinungen rühren von Cagniard de Latour und Schwan, welche die pflanzliche Natur der Hefe nachwiesen, und von Berzelius und Mitscherlich (Contacttheorie) her. — Zwei Jahrzehnte lang (bis 1858) herrschte dann Liebig's ältere, mechanische Gährungstheorie. Sie ist von ihm selbst in folgende Worte kurz zusammengefasst: „Die Elemente der gährungsfähigen Körper sind leicht beweglich und von einer schwachen Kraft zusammengehalten; in Folge dessen dieselben leicht ihre Lage ändern und sich zu neuen Gruppen ordnen können. Zum Eintritt dieser Veränderung ist ein mechanischer Stoss hinreichend und dieser wird durch das Ferment gegeben. Fermente sind keine bestimmten Stoffe, sondern alle in Zersetzung begriffenen stickstoffhaltigen Körper, und diese sind im Stande, ihre Zersetzung auf die gährungsfähigen Körper zu übertragen."

1858—1863 gelangte Pasteur's, auf die pflanzliche Natur der Hefe gegründete, „vegetative Gährungstheorie" zur allgemeinen Annahme. Sie lautet ungefähr folgendermassen: Gährung und Organisation der Hefe sind zwei nicht zu trennende Vorgänge; das Wachsthum der Hefe, nicht ihr Absterben und ihre Zersetzung, wie von Liebig behauptet wurde, erregen die Gährung. Alkohol und Kohlensäure sind entweder die Stoffwechselprodukte der Hefepflanze, welche Zucker zum Aufbau und zur Unterhaltung ihres Körpers aufnimmt und die erstgenannten Stoffe als Zersetzungsprodukte dafür ausscheidet, oder die Produkte der Einwirkung eines Fermentes auf den Zucker, welches durch die Organisation der

Hefe entsteht und während derselben wirkt. Ad. Mayer ergänzte die Pasteur'sche Erklärung durch den Satz: „Es ist wohl kaum ein kühner Schritt, wenn man annimmt, dass der Zucker als Nahrungsmittel von dem Hefepilze aufgenommen, Alkohol, Kohlensäure und die weiteren Gährungsprodukte (Bernsteinsäure und Glycerin) als die wahren Excrete von dem Pilze ausgeschieden werden." Pasteur wiess gleichzeitig nach, dass 6 Proc. des vergährenden Zuckers nicht im Sinne der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_5 . OH + 2 CO_2$, sondern in Bernsteinsäure, Glycerin, Cellulose, Fette (die letzteren beiden als Bestandtheile der Gewebe der Hefenpflanze) zersetzt werden. Er zeigte ferner, dass die Hefenpflanze ausser stickstoffhaltigen Nährstoffen, welche sie übrigens aus Ammonsalzen (nicht aber aus Nitraten, Ad. Mayer) zu entnehmen vermöge, auch mineralische, namentlich Kaliumsalze und Phosphate (nach Ad. Mayer auch Magnesiumsalze und Sulfate) bedürfe. [Weitere von Pasteur ausgesprochene Sätze sind durch die neuern Untersuchungen (s. u.) widerlegt und werden daher hier übergangen.]

Gegen die Pasteur'sche, im Widerspruch zu Liebig's Ansichten stehende Theorie wandte sich nun aber dieser letztere in der ihm eigenen geistvollen Gewandtheit und legte den Grund zu den heute noch geltenden Anschauungen. Nach Liebig's neuerer Theorie stehen Gährung und Organisation der Hefepflanze in gar keiner direkten Verbindung, sondern sind zwei ganz verschiedene Vorgänge, der erstere beginnt erst mit dem Aufhören des letzteren. Durch die in dem Zelleninhalte eintretende Bewegung bewirken die Hefezellen eine Verschiebung oder Spaltung der Elemente des Zuckers und anderer organischer Moleküle. Die Hefe besteht nach Liebig aus Pflanzenzellen, die sich in einer Flüssigkeit entwickeln und vermehren, welche Zucker und ein Albuminat oder einen von einem Albuminat abstammenden Körper enthält; die Hauptmasse des Zelleninhalts besteht aus einer Verbindung von einem stickstoff- und schwefelhaltigen Körper mit einem Kohlehydrat oder Zucker. In der Hefe tritt von dem Momente an, wo sie sich fertig gebildet hat und in reinem Wasser sich selbst überlassen wird, eine moleculare Bewegung ein, die sich in der Umsetzung der Bestandtheile des Zelleninhaltes äussert. Das in demselben enthaltene Kohlehydrat (oder Zucker) zerfällt in Kohlensäure und Alkohol und ein kleiner Theil seiner schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile wird löslich und behält die in ihm eingetretene moleculare Bewegung in der Flüssigkeit bei; in Folge dessen hat dieser Stoff das Vermögen Rohrzucker in Traubenzucker überzuführen. An diesem Vorgange nimmt ausser Wasser kein Körper von aussen Antheil. Wenn einer Mischung von Hefe und Wasser Rohrzucker zugesetzt wird, so tritt zunächst dessen Umwandlung in Traubenzucker ein, und die durch die Zellwände der Hefe eindringenden Zuckertheilchen verhalten sich in der Zelle selbst wie der Zucker oder das Kohlehydrat, welche ein Bestandtheil des Zellinhaltes sind, sie zerfallen in Folge der auf sie einwirkenden Thätigkeit in Alkohol und Kohlensäure (oder Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure); es tritt, wie man alsdann sagt, die Gährung des

Zuckers ein. Die Bedeutung des pflanzlichen Organismus für die Erscheinung der Gährung scheint hiernach klar zu sein, insofern nur durch dessen Vermittelung ein Albuminat und Zucker in der Flüssigkeit, worin sich der Hefepilz entwickelt, zu der eigenthümlichen Verbindung, oder in der losen Form vorübergehend zusammentreten können, in welcher sie allein als Bestandtheile des Pilzes eine Wirkung auf den Zucker äussern. Wenn der Pilz nicht mehr wächst, so löst sich das Band, welches die Bestandtheile des Zellinhaltes zusammenhält, und es ist die in demselben eingetretene Bewegung, wodurch die Hefezellen eine Verschiebung oder Spaltung der Elemente des Zuckers und anderer organischen Molecule bewirken. Wir kennen eine grosse Anzahl von organischen Verbindungen, welche eine ganz ähnliche Verschiebung oder Spaltung in ihren Moleculen erleiden, wie der Zucker in Berührung mit Hefe, „ohne Mitwirkung einer vitalen Thätigkeit."

In die Zeit dieser Erörterungen fallen interessante morphologische Untersuchungen der Hefe, namentlich von Rees, welche für die Art, wie man den Gährungsvorgang heute auffasst, wesentlich mitbestimmend gewesen sind. Rees beobachtete zunächst, dass auch andere Pflanzen (Mucor-Arten) die Gährung in Zuckerlösung erregen können, sobald sie vom atmosphärischen Sauerstoffe abgeschlossen werden. Demnach lässt sich die Gährung allgemein als ein bei Abschluss von Sauerstoff verlaufender Lebensvorgang betrachten. Rees beobachtete auch, dass der Hefepilz (Saccharomyces cerevisiae) ausser der bekannten Fortpflanzungsart durch Knospung, noch eine andere „geschlechtliche" durch „Ascosporen" (Schlauchsporen, Tochterzellen) besitze. Diese letztere findet aber nur in zuckerarmen Flüssigkeiten, bei sehr lebhaftem Luftzutritte, also im Betriebe nur unter abnormen Verhältnissen statt und lässt sich vielleicht nur einmal zur Reinzüchtung einer reinen Hefegeneration benutzen (Maercker).

Bei höherer Temperatur und demgemäss einem raschen, stürmischen Verlaufe der Gährung scheidet sich die Hefe auf der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit ab (Oberhefe) bei niedrigerer Temperatur und bei langsamem Verlaufe dagegen am Grunde (Unterhefe). Die älteren Forscher (Cagniard de Latour, Turpin, Mitscherlich) hielten die beiden Hefearten für verschieden, Pasteur behauptete dagegen, sie seien ein und dasselbe. In neuerer Zeit hält Pasteur jedoch (Etude sur la bière) die beiden Hefesorten für verschieden, sie erscheinen ihm als „alte Kulturpflanzenrassen." Während er die Oberhefe als aus rundlichen Zellenformen mit reich verästelten Sprossungen bestehend darstellt, besitzt nach ihm die Unterhefe leichtere, kleinere, mehr ovale Zellen und eine weniger reiche Verzweigung der Sprossungen. Rees hat ihre Verschiedenheit zweifellos nachgewiesen. Er glaubt zwar, dass Oberhefe und Unterhefe

dieselbe Abstammung besitzen, aber dass sie sich durch zahlreiche Generationen hindurch den betreffenden Verhaltnissen so angepasst haben, dass die jetzt bestehenden Unterschiede nicht durch kurze Cultur verschwinden konnen. Er beobachtete ferner neben den Hefepilze noch andere niedere Pflanzen (Milchsaure-Ferment u. a.), welche einen erheblichen Theil des Zuckers in anderer, ungewollter Richtung zersetzen. — Bei seinen neueren Untersuchungen (Études sur la bière) hat Pasteur auch unter andern eine neue Oberhefe, eine käsige Hefe (so genannt von ihrer Konsistenz) beschrieben. — Aus den Rees'schen Untersuchungen ergiebt sich u. a. noch, dass man die Erregung der alkoholischen Gahrung nicht mehr als eine specifische Lebensfunktion des Hefepilzes bezeichnen kann, sondern dass dieselbe unter Umstanden auch von andern Pflanzenarten ausgeubt werden kann. Man muss demnach zwischen „Hefe" als Gahrungserreger im allgemeinen und „Hefepilz" (Saccharomyces) unterscheiden (Mayer). Jedenfalls sind aber die verschiedenen Arten wirklicher „Hefepilze" (Saccharomyces) die beste „Hefe", d. h. zur Einleitung der alkoholischen Gahrung am geeignetsten (Fitz).*)

*) Von grosser Wichtigkeit für die Gahrungsgewerbe ist die Reinzüchtung der Hefe. Pasteur hat darauf hingewiesen, dass sich die ungleiche Lebensfahigkeit verschiedener Hefen, ferner wiederholte Cultur in Zuckerwasser, namentlich mit in Weinsäure versetztem, zur Säuberung einer Mischhefe gut verwenden lasse. — In neuester Zeit hat von Nageli systematisch auf den Einfluss hingewiesen, welchen die in der Nahrflussigkeit einer Hefepflanze vorhandenen gelösten, aber nicht direkt als Nahrungsmittel dienenden Stoffe (mit alkalischer und saurer Reaktion) ausuben. Nageli halt es fur falsch (nach Ferd. Cohn und Pasteur), jeder Pilzspecies eine ganz bestimmte Gahrungswirkung zuzuschreiben, dieselben besitzen vielmehr die Fahigkeit, sich ihren jeweiligen Lebensumständen der Beschaffenheit der Nahrflüssigkeiten, wenn auch erst nach vielen Generationen anzupassen und nicht blos ihre Form, sondern auch ihre chemische Wirkung zu andern. Nageli halt fur nicht unmöglich, dass die Sprosspilze, Essigkahm mit eingeschlossen, eine ununterbrochene Reihe von Verwandten seien, welche sammtlich sowohl die Eigenschaft besitzen, Alkohol aus Zucker, wie Essig aus Alkohol zu erzeugen. Das Anfangsglied bilde nur Alkohol, das Endglied habe diese Fahigkeit allmahlich verloren und könne nur den Oxydationsvorgang der Essigbildung veranlassen. Diese Ansichten werden, wenn sie sich bestätigen, einen ungeheuren Einfluss auf die Praxis der Gahrungsfuhrung ausuben. (Die Untersuchungen von Fitz stehen im Widerspruche dazu.) — Delbruck hat in neuester Zeit diejenigen Bedingungen der Züchtung reiner Hefe, welche nicht der Ernahrung derselben dienen, auf Grund der Pasteur'schen und Traube'schen Untersuchungen besprochen. Er bezeichnet dieselben als das „Klima" der Hefennahrlösung. Je besser das Hefenklima getroffen wird, um so weniger ist die Hefe Krankheiten ausgesetzt, um so kraftiger ist sie, in dem Kampf um das Dasein als Sieger hervorzugehen.

Die neuere Liebig'sche Theorie fand erst in neuester Zeit die gebührende Anerkennung, nachdem durch die (botanischen) Untersuchungen von Brefeld und in Beziehung dazu von Traube, Mayer u. a. die Richtigkeit des wesentlichen Satzes jener Anschauung: „Wachsthum und Gährungserregung der Hefe sind zwei von einander getrennt zu haltende Vorgänge", zweifellos dargethan war. Brefeld benutzte zu seinen Vegetationsversuchen, um fremde Einflüsse, Einwanderung fremder Pilzsporen auszuschliessen, Glaskammern, durch deren Wandungen bei hinreichender Vergrösserung die Veränderungen der einzelnen Hefekügelchen zu erkennen waren. Er warf zunächst die Frage auf: „Kann die Hefe ohne freien Sauerstoff wachsen, wie dasselbe von Pasteur behauptet wird, oder gebraucht sie, wie alle anderen organisirten Wesen, hiezu Sauerstoff?" Seine Untersuchungen führten ihn zu der Antwort, dass es der Mangel an Sauerstoff gewesen sei, welcher das Wachsthum der Hefe gehindert habe, und dass Pasteur's Annahme, dass die Hefe, im Gegensatz zu allen lebenden Organismen, von dem gebundenen Sauerstoffe des Zuckers, welchen letzteren sie zu diesem Zwecke spalte, leben und wachsen könne, vollkommen irrig sei. — Die zweite Frage lautete: „Ist es die nicht wachsende Hefe, welche Gährung erregt, oder wird auch beim Wachsthum der Hefe Gährung erregt?" B's. Antwort darauf war, dass die Hefe Gährung erregen kann, auch wenn sie nicht wächst, aber dass es die lebende Hefezelle ist, welche Gährung erregt, und dass die Lebensenergie mit der Länge der Gährung nachlässt und die fortgährende Hefe schliesslich abstirbt. Die Gährung wäre demnach ein pathologischer Vorgang, der Ausdruck eines anomalen, unvollkommenen Lebensprocesses, welcher aber aufhört mit dem Tode der Hefe. Endlich suchte er nachzuweisen, dass die Hefe wächst und sich vermehrt ohne Gährung zu erregen, und dass Pasteur's gegentheilige Behauptung eine vollkommen irrige ist.

Die Beantwortung der ersten Brefeld'schen Frage: kann die Hefe ohne Sauerstoff wachsen, ist durch Versuche von Traube und Pasteur, deren Beweiskraft Brefeld selbst anerkannt hat, beanstandet worden, so dass man gegenwärtig allgemein ein doppeltes Wachsthum, nämlich einmal bei Sauerstoffzutritt, dann ohne Gährung zu erregen, und zweitens bei Sauerstoffabschluss, dann unter Gährungserregung, annimmt. Die bezüglichen Untersuchungen von Traube erstreckten sich unter andern auf die Selbstgährung von Früchten ohne Mitwirkung der Hefe in sauerstofffreier Atmosphäre. Traube hält nach diesen die Gährung für die Wirkung eines Fermentes, welches durch das Wachsthum der Hefe gebildet werde; dieses Ferment komme wahrscheinlich im Protoplasma von sämmtlichen Pflanzen, auch der höheren, vor, errege jedoch nur Gährung bei Sauerstoffabschluss und in den unverletzten Zellen; dass man das

alkoholbildende Ferment noch nicht habe isoliren können, sei kein Beweis gegen seine Existenz, da man kein Mittel kenne, dasselbe aus den Zellen unverändert zu gewinnen, denn beim Auspressen des Zellsaftes fänden nicht nur mechanische Veränderungen, sondern auch chemische Eingriffe, Coaguliren von Eiweissstoffen u. s. w. statt, so dass ausgepresster und in der Zelle enthaltener Saft durchaus nicht gleich seien, und es nicht Wunder nehmen könne, dass ausgepresster Zellsaft keine Selbstgährung erleide. Das Ferment oxydire bei Zutritt der Luft den Zucker, indem es freien Sauerstoff auf denselben übertrage, bei Sauerstoffabschluss zersetze es ihn, indem es Sauerstoff aus der einen Atomgruppe des Zuckermoleculs aufnehme, an die andere abgebe und letztere dadurch zu Kohlendioxyd oxydire. Der freie Sauerstoff wirke bei der Gährung nur dadurch beschleunigend, dass er das Wachsthum der Hefe begünstige und damit eine vermehrte Produktion des Fermentes herbeiführe. — Brefeld hebt in seiner neuen Arbeit hervor, dass die Auffassung der Gährung als eines einheitlichen Vorganges eine irrige sei. Nur in der Ursächlichkeit herrsche eine Uebereinstimmung, dieselbe bestehe immer in dem Sauerstoffabschlusse, und in dem dadurch hervorgerufenen Bestreben, die Kraft zum Weiterleben durch die Zuckerspaltung zu gewinnen. — Nach **Märcker** kann man sich die **Gährung als die Wirkung eines sauerstoffübertragenden Fermentes in der Zelle denken, welches Ferment sich aber nur bei Sauerstoffabschluss bildet oder doch wenigstens nur bei Sauerstoffabschluss zur Wirkung kommt.**

Der zweite Brefeld'sche Satz (s. o.) ist **unbestritten** geblieben. Dagegen ist die Behauptung, dass es die nichtwachsende Hefe sei, welche a u s s c h l i e s s l i c h die Gährung errege, auf allgemeinen Widerspruch gestossen; auch die neueren Arbeiten von Brefeld selbst lassen dieselbe fallen. Dass die unter genügendem Sauerstoffzutritte wachsende Hefe keine Gährung errege, ist wahrscheinlich richtig, aber vermöge der ausserordentlich grossen Fähigkeit der Hefe, Sauerstoff zu absorbiren (Dumas, Schützenberger, A. Mayer, Brefeld) ist die Möglichkeit eines g l e i c h z e i t i g e n Verlaufs von einerseits Wachsthum (unter Sauerstoffzutritt) und andererseits Gährung (aus Sauerstoffmangel) in derselben Flüssigkeit, ja sogar in derselben Zelle nicht ausgeschlossen.

Märcker fasst das E r g e b n i s s d e r s e i t h e r i g e n U n t e r s u c h u n g e n ü b e r G ä h r u n g folgendermassen zusammen: 1) die wachsende Hefe kann unzweifelhaft Gährung erregen, wenn dieses Wachsthum bei Sauerstoffmangel geschieht; 2) die bei Sauerstoffzutritt wachsende Hefe kann vielleicht an den Stellen, wo das Wachsthum durch den Sauerstoffzutritt erfolgt, Gährung nicht erregen; 3) die Hefe

besitzt aber ein sehr hohes Absorptionsvermögen für Sauerstoff, darum kann 4) Sauerstoff-Reichthum und -Mangel daran nicht nur an verschiedenen Stellen derselben Gährflüssigkeit, sondern auch in derselben Zelle gedacht werden; 5) es kann aber auch die Gährung durch nicht wachsende, absterbende Hefe erregt werden. Die Gährung, welche von wachsender und von nicht wachsender, d. h. absterbender Hefe abgeleitet und vollendet wird, ist nach den Untersuchungen von Brefeld in ihren Produkten sehr verschieden. Die junge, lebenskräftige, sich auf Kosten von Zucker ohne Sauerstoff ernährende Hefe bildet aus dem Zucker in relativ grösster Menge Alkohol und Kohlendioxyd, in relativ geringster Menge aber Nebenprodukte. Die Letzteren treten nun bei einer durch absterbende Hefe bewirkten Gährung in viel grösserer Menge auf und fallen ihrer Natur nach ganz anders aus. Brefeld weist darauf hin, dass eine durch junge, kräftige Hefe in kurzer Zeit erzeugte alkoholische Flüssigkeit, wie das Bier, durch die Eigenthümlichkeit seiner jungen Hefe im Geruch und Geschmack anders ausfallen müsse wie der Wein, in welchem die Hefe verbliebe, und welchem sich die Produkte einer langen Nachgährung (das Bouquet) beimischten. — Aus den Beobachtungen von Brefeld ergibt sich der für die Praxis der Spiritusfabrikation höchst wichtige Schluss, dass nur die lebenskräftigste, besternährte, vollkommen gesunde Hefe **reine Gährung**, d. h. Spaltung des Zuckers in ausschliesslich Alkohol und Kohlendioxyd erregen kann und dass, sobald die Hefe abstirbt oder durch irgend welchen Umstand in ihrer Ernährung gestört wird, Nebenproduckte (Glycerin, Bernsteinsäure u. s. w.) auf Kosten von Zucker entstehen und somit die Ausbeute schädigen. Herstellung und Erhaltung einer frischen, lebenskräftigen Hefe und Schaffung von Bedingungen zu ihrer gesunden Ernährung sind daher die Grundbedingungen für die Erreichung von hoher Alkoholausbeute.

Traube hat, ausgehend von der Thatsache, dass wenn man Bierhefe in eine Zuckerlösung, welche bereits 8 Proc. Alkohol enthalt, aussäet, kein Ferment einer Nebengährung zur Entwicklung kommt, so dass der Zuwachs aus reinem Saccharomyces cerevisiae besteht, den Vorschlag gemacht, Alkohol zur Reinzüchtung von Hefe zu verwenden.

Durch die Brefeld'schen Arbeiten sind u. a. noch die

folgenden, für die Praxis der Gährungsgewerbe richtigen Thatsachen festgestellt: Die Bierhefe (identisch mit der Branntweinhefe) ist eine Kulturpflanze, in welcher gerade durch die lange Fortzüchtung in sauerstofffreien Medien die Fähigkeit der Fructification gegen die Knospung zurückgetreten ist. Brefeld bezweifelt, dass die gährenden Flüssigkeiten in der Natur den Generationswechsel und die Fortpflanzung der Hefe zu bewirken hätten, da gährende Medien dem Hefepilze doch nur in Ausnahmefällen zu Gebote stunden; er bezeichnet vielmehr als den gewöhnlichen Standort der gährungserregenden Pilze das Innere des Leibes von pflanzenfressenden Thieren und die festen Ausscheidungen, die Fäces, den Koth, derselben. Hier lebten sie in der Natur, fructificirten auf Kosten des Sauerstoffes, den sie dort in unerschöpflicher Menge vorfanden; von diesen Stellen verbreiteten sie sich, um auf Pflanzentheile, Blätter u. s. w. zufällig niederzufallen. Mit den Pflanzentheilen wurden sie alsdann von den Thieren wieder verzehrt, fanden dort wiederum den geeignetsten Boden zu ihrer Entwickelung und pflanzten sich so unter den für ihre Entwickelung günstigen Verhältnissen fort. Hier sei die Brutstätte und der Standort für eine unerschöpfliche Fülle von Pilzen, unter denen man die Hefepilze in grösster Menge stets antreffen könne.

Milchsäuregährung. Nach Pasteur wird die Milchsäuregährung: $C_6H_{12}O_6$ (Zucker) = $2\,C_2H_4O.H.COOH$ (Milchsäure) (der Vorgang verläuft nicht ganz so glatt) durch ein organisirtes Ferment eingeleitet, welches aber nicht aus Kügelchen, wie die Alkoholhefe, sondern aus Stäbchen (Bacterien) besteht, die über doppelt so lang als breit und in der Mitte leicht eingeschnürt sind. Das Milchsäureferment zeigt eine eigenthümliche, wimmelnde Bewegung und pflanzt sich ebenso wie die Alkoholhefe durch Knospung und Zelltheilung fort, dabei bleiben die Knospen oft an der Mutterzelle sitzen und vereinigen sich häufig zu langen Schnüren. Die Ernährung der Milchsäurehefe scheint nach denselben Gesetzen zu verlaufen wie diejenige der Alkoholhefe, da die Milchsäurehefe ebenfalls Zucker, stickstoffhaltige Verbindungen und Mineralstoffe zum Wachsthum gebraucht; aber der Sauerstoff ist ihrem Wachsthum schädlich. In der Luft finden sich regelmässige Keime (oder einzelne Individuen) von Milchsäurehefe vor, eine zweckmässig zusammengesetzte Nährflüssigkeit geht daher an der Luft schnell in Milchsäuregährung über. — Sobald in einer Flüssigkeit eine gewisse Menge von Milchsäure entstanden ist, hört die weitere Bildung auf.

Die Annahme, dass die schlechte Vergährung in sauren Maischen auf einem Kampfe ums Dasein zwischen der Alkohol- und der Milchsäurehefe zurückzuführen sei, in welchem die letztere bei hoher Temperatur den Sieg davon trüge, ist durch Märcker's Nachweis, dass Milchsäure die Wirkung der Diastase zu beeinträchtigen, ja sogar aufzuheben vermöge, beseitigt. Bekanntlich ist bei der Verzuckerung (s. d.) ein Theil des Stärkemehls in Dextrin übergeführt, welches durch die Nach-

wirkung der Diastase (während der Gährung) zunächst in Zucker und dann (durch die Hefe) in Alkohol u. s. w. übergeführt wird. Verhindert daher vorhandene Milchsäure diese Nachwirkung der Diastase, so wird natürlich die Alkoholausbeute verringert; es bleibt eine entsprechende Menge Dextrin in der Maische. — Zur Vermeidung der Milchsäurebildung im Betriebe bemerkt Märcker: Jede Spur von hängenbleibenden Maischresten enthält das Milchsäureferment in Myriaden und überträgt dasselbe auf spätere Maischungen; grösste Reinlichkeit ist daher das beste Mittel gegen die Vermehrung der Säure; Auskalken der Gährgefässe tödtet die Milchsäurehefe und stört die Säuerung. Die Milchsäurehefe haftet ferner an dem zum Einmaischen dienenden Getreide und ist in dem Staube desselben in grossen Mengen enthalten. Befreien des einzumaischenden Roggens und auch der zur Malzbereitung bestimmten Gerste vom Staube ist daher rathsam.

Essigsäuregährung. $C_2H_5.OH$ (Alkohol) + 20 = $CH_3.COOH$ (Essigsäure) + H_2O: wahrscheinlich verläuft der Process in 2 Abschnitten: a) $C_2H_5.OH + O = CH_3.COH$ (Aldehyd) + H_2O, b) $CH_3.COH$ (Aldehyd) + $O = CH_3.COOH$ (Essigsäure), denn Aldehyd ist ein regelmässiger Bestandtheil der zuerst übergehenden Theile (Vorlauf) bei der Destillation der Maischen.

Nach Pasteur wird diese Gährungsart ebenfalls immer durch die Gegenwart eines organisirten Fermentes, der Essigmutter des Essigkahn's, Mycoderma aceti bewirkt, während nach Liebig die Essigsäure unter Umständen auch (z. B. bei der sogenannten Schnellessigfabrikation) als ein direktes Oxydationsprodukt aus dem Alkohol ohne die Mitwirkung eines organisirten Fermentes entstehen soll. Von A. Mayer ist neuerdings wiederum der Process der Essiggährung auf die regelmässige Anwesenheit von organisirten Wesen zurückgeführt. Für die grosse Mehrzahl der Fälle wird man sich der Ansicht Pasteur's und A. Mayer's anschliessen können, indessen bleibt alsdann eine Beobachtung Liebig's, der auf den Buchenholzhobelspähnen, die er aus einem kräftig wirkenden „Essigbilder" einer Schnellessigfabrikation entnahm, organisirte Essigmutter nicht nachweisen konnte, unerklärt (Märcker). Die Essigmutter hat in ihren Lebensbedingungen grosse Aehnlichkeit mit der Hefepflanze, sie gebraucht ebenso wie diese und wie alle andern Pflanzen zu ihrer Ernährung Mineralstoffe und stickstoffhaltige Körper. Die Essigsäuregährung wird nach Pasteur durch eine Pflanze hervorgerufen, aber nicht durch eine normale Entwickelung derselben, sondern erst dann, wenn die Pflanze unter abnormen Bedingungen vegetirt, wenn sie keine Nahrung erhält oder in anderer Weise in ihrer Entwickelung gehemmt wird. Die günstigste Temperatur für die Essigbildung liegt zwischen 18 und 35° C. Oberhalb 35° und unterhalb 18° geht sie langsam vor sich.

erlischt aber nicht ganz. 12 – 15° sollen zur ersten Entwickelung des Essigkahms ausreichend sein. Auf 50° C. erhitzt, sterben die Essigbakterien.

Buttersäuregährung findet bei mangelhafter und wenig reinlicher Leitung des Gährungsvorganges der Spiritusfabrikation statt. In derselben zerfällt der Zucker in Kohlendioxyd, Buttersäure und Wasserstoff. Die Entwickelung des letzteren ist für die Buttersäuregährung charakteristisch: $C_6H_{12}O_6$ (Zucker) = $2 CO_2$ + $C_3H_7.COOH$ (Buttersäure) + 4 H. — Es wird auch behauptet, dass der Zucker, um die Buttersäuregährung zu erleiden, zuvor in Milchsäure übergehen müsse: 1) s. Milchsäuregährung. 2) $2 C_2H_4.OH.COOH = 2 CO_2 + C_3H_7.COOH + 4 H$. Das Ferment der Buttersäuregährung ist verschieden von dem der Milchsäuregährung, es stellt etwas grössere Stäbchen als das Milchsäureferment dar; dieselben sind an den Enden abgerundet, zuweilen etwas gekrümmt und durchschnittlich 0,02—0,03 mm lang. Die Buttersäurebakterien hängen selten zu längeren Ketten zusammen, meistens sieht man sie nur paarweise; die einzelnen Glieder zeigen eine schlängelnde Bewegung. Luft tödtet die Buttersäurebakterien in kurzer Zeit (1–2 Stunden), die Buttersäuregährung hört alsdann auf. Das Buttersäureferment wandelt ausser Zucker, bezw. Milchsäure auch Gummi und Glycerin in Buttersäure um. — Pasteur hat die bei der Buttersäuregährung auftretenden Gase gemessen und weniger Wasserstoff, als der obigen Gleichung entspricht, gefunden. Er vermuthet danach, dass bei der Buttersäuregährung sich wasserstoffreichere Produkte, wie Butylalkohol, bildeten. A. Fitz fand regelmässig Alkohol.

Salpetersäuregährung. Als Ursache derselben wird eine mangelhafte Wirkung der Hefe und ein, in Folge dessen eintretendes, Ueberwiegen der Milchsäure-(bezw. Buttersäure-)Gährung bezeichnet. Als Mittel gegen die Salpetersäuregährung ist empfohlen, der Maische Schwefelsäure zuzusetzen, oder (empfehlenswerther), der Hefebereitung grössere Sorgfalt zuzuwenden und vor allen Dingen die grösste Reinlichkeit zu beobachten.

Mannitgährung. Unter Umständen kann auch **Mannit** $C_6H_8(OH)_6$ als Produkt der Gährung des Zuckers (s. g. schleimige Gährung) auftreten. Die Bedingungen und der Verlauf sind noch nicht näher untersucht.

Aufsicht. Allgemeines. In den Gährungsgewerben spielt bei der Prüfung des Rohstoffes und des Erzeugnisses, sowie bei der Ueberwachung des Betriebes die Hauptrolle das Aräometer, meist in Gestalt des Saccharometers von Balling oder von Brix und des Alkoholometers von Tralles und Brix angewandt. Diese Instrumente zeigen aber stets nur den Gehalt einer Flüssigkeit an Trockensubstanz (direkt in Procenten ablesbar). Märcker fand z. B. dass bei Kartoffelmaischen

nur 91 Proc., bei Kornmaischen nur 85 Proc., bei Maismaischen 99 Proc. der Sacharometerangabe wirklich Zucker waren.

Alkoholbestimmung. Die aräometrische Ermittelung des Alkoholgehaltes ist nach obigem nur in Gemischen von Alkohol und Wasser, welche keine weiteren Stoffe enthalten, möglich. Dabei muss stets die Temperatur und die durch Vermischen von Alkohol und Wasser stattfindende Verdichtung (Contraction) berücksichtigt werden. In Deutschland gilt gesetzlich das von Brix revidirte Alkoholometer nach Tralles für die Temperatur von 12,5° R.; in Oesterreich gilt dasselbe Instrument aber für die Temperatur von 12° R. Die Einheit auf welche jetzt in England der Gehalt der weingeistigen Flüssigkeiten bezogen wird (proof spirit), hat das spec. Gew. 0,923 bei 51° F. (10,55° C.) wenn Wasser von derselben Temperatur 1,000 gesetzt wird.

Um die für die aräometrische Bestimmung in den meisten Fällen erforderliche, umständliche Destillation zu umgehen, sind zahlreiche kürzere Verfahren für den Betrieb in Vorschlag gebracht. Die weiteste Verbreitung hat das folgende gefunden: Man ermittelt den Alkoholgehalt aus dem Unterschiede im specifischen Gewichte zwischen der alkoholhaltigen und der durch Kochen „entgeistigten" und darauf wieder mit Wasser auf das ursprüngliche Volum verdünnten Flüssigkeit. Das Verfahren erfreut sich (unter dem Namen der Balling'schen Attenuationslehre) darum einer solchen Beliebtheit, weil es sehr bequem ausführbar ist und durch blosse aräometrische Bestimmungen in den alkohol- und kohlensäurehaltigen und den davon befreiten Flüssigkeiten Rückschlüsse auf den Gehalt nicht nur an Alkohol, sondern auch an Kohlensäure, an Zucker u. s. w., ja unter Umständen sogar Vorausbestimmungen auf die zu erzielende Alkoholmenge gestatten soll. Die Balling'sche Attenuationslehre beruht einerseits auf der scheinbaren Attenuation, d. h. auf der Ermittelung des specifischen Gewichtes der alkoholhaltigen, vergohrenen Maische, andererseits auf der wirklichen Attenuation, d. h. auf der Ermittelung des specifischen Gewichts der entgeistigten Maische, gegenüber der ursprünglichen, zuckerhaltigen Maische. Bedeutet p die Sacharometer-Anzeige der Flüssigkeit in unvergohrenem Zustande, n diejenige in vergohrenem Zustande, so ist der wirkliche Vergährungsgrad $V = p - n$; aus diesem soll man nun nach Balling mit Hülfe der von ihm durch Destillationsbestimmungen ermittelten und durch Rechnung gefundenen Alkoholfaktoren die Alkoholmenge bestimmen, welche in einem bestimmten Raume oder Gewichte Maischflüssigkeit durch Verschwinden der betreffenden Zuckermengen entsteht. Maercker hat

nun aber gezeigt, dass gleiche Mengen vergohrenen Zuckers im Betriebe nicht immer dieselben Alkoholmengen liefern, so wurden z. B. von gleichen Mengen vergohrenen Zuckers in der einen Brennerei nur 64,2, in einer anderen über 60 Th. Alkohol gewonnen. Die Thatsache ist durch Nebengahrungen, welche gleichzeitig mit der alkoholischen Gahrung (s. d.) verlaufen, sowie durch sonstige Verluste bedingt. — Ausserdem liegen Unzuverlassigkeiten dieser Methode darin, dass die Bestimmung des spec. Gewichtes durch den Gehalt der Flüssigkeit an Kohlensaure (welche sich durch Schutteln nicht vollständig beseitigen lasst) ungenau wird, und darin, dass beim Kochen auch nichtalkoholische Stoffe (fluchtige Sauren, Fuselöl u. s. w.) mit entweichen und so das spec. Gewicht beeinflussen. Diese Bestimmungsweise ist daher wohl vergleichsweise, unter gleichen oder sehr ähnlichen Verhaltnissen, aber nicht allgemein anwendbar.

Die im folgenden aufgezahlten Methoden zur Ermittelung des Alkoholgehaltes haben sich keinen allgemeinen Eingang zu verschaffen vermocht: Bestimmung der Temperatur des aus kochenden Maischen entweichenden Dampfes (Ebullioskop). Die Temperatur ist um so niedriger, je reicher die Dampfe an Alkohol sind. — Ermittelung der Spannung des Alkoholdampfes (Vaporimeter von Geissler). Alkoholreichere Flüssigkeiten zeigen eine hohere Spannung als alkoholarmere. — Beobachtung der Ausdehnung alkoholhaltiger Mischungen durch die Warme (Dilatometer). Alkohol dehnt sich von 0° bis zum Siedepunkt dreimal mehr aus als ein gleicher Raumtheil Wasser. — Ermittelung der Menge Kochsalz, welche die zu prufende Flussigkeit zu lösen vermag (hallymetrische Probe). Dieselbe ist um so kleiner, je mehr Alkohol die Flussigkeit enthalt (ungenau). — Die optische Probe von Steinheil gründet sich auf das verschiedene Lichtbrechungsvermogen von Alkchol und Wasser.

Wein.*)

Allgemeines. **Geschichtliches und Wirthschaftliches.** Da die Gahrung des aus der Weinbeere gewonnenen Saftes ohne weiteres Zuthun, nur durch Beruhrung mit der Luft erfolgt, also keine besondere Geschicklichkeit, keine Maschinen und dergl. voraussetzt, so ist es nicht auffallend, dass der Wein das alteste unter allen gegohrenen Getranken ist. Aus der Art, wie er im alten Testamente und bei Homer erwahnt wird, muss man annehmen, dass dort unter Wein wesentlich dasselbe wie heute verstanden ist. — Wie sich der Anbau der Rebe nach und nach verbreitet hat, ist historisch nicht nachzuweisen, dergleichen Angaben gehören meistens in das Gebiet der Sage. Ebenso ist nicht nachzuweisen, woher die Rebe stammt, sie wachst heute wild am schwarzen und caspischen Meere; in Cali-

*) Ausführl. in Nessler's Abhandl. in Hofmann's Ber. üb. d. Entw. d. chem Ind. — Verf. ist Hrn. Professor Roesler (Klosterneuburg) und Hrn. H. W. Dahlen (Karlsruhe) für deren gefällige Auskunftertheilung vielmals verpflichtet.

fornien hat man einheimische Reben vorgefunden und durch Cultur derselben guten Wein erzeugt, während der Anbau europäischer Reben keinen Erfolg lieferte. In Australien dagegen ist der Anbau rheinischer Reben geglückt und ein vorzüglicher Wein daraus erzielt. Obgleich die Weinländer in Beziehung auf Cultur der Rebe und rationelle Behandlung des Weines auf sehr verschiedener Stufe stehen, hat doch Nessler Recht, wenn er den von ihm anlässlich der Wiener Weltausstellung erstatteten Bericht mit den Worten beginnt: Es dürfte bei keinem Industriezweige schwerer sein, im Grossen und Ganzen einen Fortschritt in der Quantität und Qualität des Produkts nachzuweisen als beim Weine. Beschaffenheit und Lage des Bodens, sowie Witterungsverhältnisse haben gewöhnlich grösseren Einfluss auf Qualität, als die Behandlung des Rebenfeldes und des Weines.

Dagegen hat in der letzten Zeit die *Weinfabrikation* und *Weinverfälschung* leider eine ganz bedeutende Ausdehnung gewonnen. Wie gross die Menge der im Handel vorkommenden hierher gehörenden Erzeugnisse ist, geht daraus hervor, dass von den, einem der bedeutendsten deutschen Oenochemiker während $1\frac{1}{2}$ Jahren zur Untersuchung eingelieferten Proben, $27\frac{7}{8}$ Proc. mit unerlaubten Zusätzen versetzt waren. Es ist übrigens sehr schwer, zwischen gerechtfertigter Weinverbesserung und Weinverfälschung zu unterscheiden. Folgende *Thesen Neubauer's* möchten in dieser Beziehung massgebend sein: I. Der Name Wein kommt allein dem Getränke zu, welches entsteht, sobald man den Saft der Trauben nach den Regeln der Kunst und Wissenschaft vergähren und sich klären lässt. a) Das in der Weintechnik übliche Schwefeln ist, sofern dasselbe mässig und mit arsenfreiem Schwefel ausgeführt wird, als kaum entbehrlich zu gestatten. Ueber die Schädlichkeit des zu gleichem Zwecke empfohlenen sauren schwefligsauren Kalks, welcher bei den damit gefütterten Thieren schweren Darmkatarrh erzeugt haben soll, sind weitere Untersuchungen dringend zu empfehlen. b) Gegen die Anwendung der Gelatine, Hausenblase u. s. w. zum Klären und Schönen des Weines ist nichts einzuwenden. II. Das Versetzen des Mostes geringer oder schlechter Jahrgänge mit chemisch reinem Zucker ist nicht zu beanstanden. Bei der Verwendung von unreinem Kartoffelzucker kommen immer fremde Bestandtheile in den Wein und ausserdem ist in diesem Falle die Bildung von Fuselölen (Amylalkohol) während der Gährung nicht unmöglich. III. Das Alkoholisiren der Moste und Weine, sobald dasselbe in mässigen Grenzen bleibt und mit fuselfreiem Weingeist ausgeführt wird, dürfte kaum zu beanstanden sein, da im anderen Falle alle Südweine, wie Sherry, Portwein u. s. w., die nie ohne Alkoholzusatz in den Handel kommen, gesetzlich zu verbieten wären. IV. Das Entsäuren der Moste und Weine mit Calcium-, Magnesium- oder Kaliumsalzen kann nur in sehr beschränktem Masse gestattet werden, da stets durch diese Manipulationen der normale Gehalt der Weine an Kalk, Magnesia oder Kali durch die Bildung löslicher äpfelsaurer Salze in sehr bedenklicher Weise gesteigert wird. Es würde sich empfehlen, den zulässigen Gehalt der Weine an Kalk, Magnesia und Kali gesetzlich in bestimmte Grenzen zu bringen. V. Gegypste Weine (Frank-

reich, Spanien, Griechenland, Italien u. s. w.) enthalten sehr oft ganz bedeutende Mengen von Kaliumsulfat und müssen beanstandet werden, sobald der Gehalt an diesem Salze eine gesetzlich festzustellende Grenze (in Frankreich 2 g im Liter) übersteigt. VI. Die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen über die physiologischen Wirkungen des Glycerins und der Salicylsäure reichen nicht hin, um die Verwendung dieser beiden Körper in der Weintechnik als unbedingt gesundheitsschädlich zu verbieten. Hierbei ist besonders zu berücksichtigen, dass das Glycerin wie der Alkohol ein normaler Bestandtheil ist, wovon jeder Wein, selbst der reinste 6 bis 8 g im Liter enthält. VII. Zusätze von Alaun und Schwefelsäure sind als gesundheitsschädlich gesetzlich zu verbieten. VIII. Die künstliche Darstellung rother Weine aus weissen durch Zusatz fremder Farbstoffe, Tannin u. s. w. ist, wie es auch in anderen Ländern geschieht, gesetzlich zu verbieten. Selbst wenn die zur Verwendung kommenden Farbstoffe, wie Kirschen-, Heidelbeeren- und Malvenfarbe unschädlich sind, so wird doch der Käufer derartiger Rothweine getäuscht und betrogen. IX. Die mit Zusätzen von Zucker, Alkohol u. s. w. versehenen Weine müssen ebenso wie alle Kunstweine beim Verkauf und Ausschank mit einem Namen belegt werden, welcher über die Art der Bereitung keinen Zweifel lässt. Um dieses durchzusetzen, ist den agricultur-chemischen Versuchsstationen, sowie den Laboratorien der Gesundheitsämter u. s. w. die weitere Ausbildung der in der Weinchemie in Anwendung kommenden analytischen Methoden, sowie die Bearbeitung neuer auf das Dringendste zu empfehlen. X. Die Commission des Reichstags hat den § 9 der Gesetzvorlage über den Verkehr mit Nahrungsmitteln u. s. w. mit dem Zusatze zu versehen: „oder den bestehenden Handels- und Geschäftsgebräuchen zuwider mit dem Schein einer besseren Beschaffenheit versieht." Es sind in Betreff des Weines diese erlaubten Handels- und Geschäftsgebräuche auf das Bestimmteste zu normiren, widrigenfalls dieser Zusatz dazu angethan ist, der Weinfälschung u. s. w. erst recht, und zwar unter dem Deckmantel des gesetzlichen Schutzes, Thür und Thor zu öffnen — — Auch der Weinhandel leidet darunter, dass heute gar viele Weine als verfälscht erklärt werden, die es in der That gar nicht sind, z. B. viele saure Weine, braune Weine in Gegenden, wo der Wein seltener braun wird.

Die Behandlung des Weines steht in den verschiedenen Ländern auf sehr verschiedener Stufe, sie steigt und fällt mit der wirthschaftlichen Bedeutung derselben überhaupt. So wurde z. B. auf der Wiener Weltausstellung den nordamerikanischen Weinen, besonders den Californischen, in Cultur und Behandlung hohe Anerkennung gezollt. Dagegen wurde die Kellerwirthschaft Spaniens und noch mehr Portugals als sehr tiefstehend bezeichnet.

Spanien und Portugal haben eine durchschnittliche Jahresproduktion von 25 Mill. hl, wovon $^4/_5$ auf das erstere fallen. Das bedeutendste Weinland ist Frankreich mit einer Jahresproduktion von 42 Mill. hl. Dieselbe schwankt in einzelnen Jahren bedeutend, man behauptet, dass sie sich zwischen 39 (1863) und 71 (1872) Mill. hl bewegt habe. In Frankreich ist der Wein wegen seines bei der grossen Produktion niedrigen Preises auch

für die weniger bemittelten Klassen tägliches Getränk. Die Schweiz hat eine Produktion von nur $1^1/_2$ Mill. hl, Italien 30,3 Mill. Auch hier fehlt es an der sorgfältigeren Behandlung, neuestens zeigt sich aber eine Besserung in dieser Beziehung. Deutschland hat eine Jahresproduktion von durchschnittlich 4 450 500 hl. In Wien stand es bezüglich der Weinbehandlung allen übrigen Ländern voran. Ungarn liefert 23 Mill. hl. Griechenland, der Türkei und Rumänien fehlt es an rationeller Kellerwirthschaft.

Wein hat in Handelsverträgen stets eine bedeutende Rolle gespielt. Ein Land wie Oesterreich und Ungarn z. B., mit einer Produktion, die nur von der Frankreichs und Italiens übertroffen wird, braucht nothwendiger Weise offene Thore für seine Weine. Der Export veranlasst die Producenten zu sorgfältigerer Behandlung ihrer Produkte, um diese exportfähig zu machen. Genaue Nachweise über den internationalen Handelsverkehr in Wein sind nicht zu erbringen.

Für Steuerzwecke ist Wein natürlich auch stets in Anspruch genommen. In Frankreich hat unter Necker die Weinsteuer schon 60 Mill. frcs. getragen, d. h. ein Neuntel der Totalsumme des Budgets. Kaum ist eine Steuer so schwer zu kontroliren wie diese, besonders wenn die Versteuerung bei den Producenten geschehen soll. Auch ist die Steuer kaum nach den verschiedenen Sorten zu klassificiren, trifft also die billigeren schwerer als die feineren. Am wenigsten unwirthschaftlich ist wohl die Steuererhebung bei den Händlern bezw. Wirthen, wobei es in manchen Ländern, z. B. Würtemberg, gestattet ist, eine Pauschalsteuer zu bezahlen.

Die Weintraube bildet auch in frischem und getrocknetem Zustande als Rosine, Cibebe einen bedeutenden Handelsartikel. Von den Ufern des Douro gehen z. B. ganze Schiffsladungen frischer Trauben nach London. Die süssen Trauben Südfrankreichs sind ein beliebtes Dessert der Schweizer Gasthöfe. Oesterreich-Ungarn versendet seine Trauben nach Moskau und Petersburg. Ueber Triest kommen die reifen Trauben Dalmatiens als die ersten nach Wien. Weitaus bedeutender ist der Handel mit getrockneten Trauben, welche nicht allein als Genussmittel, sondern auch zur Darstellung von Süssweinen (sogenannten Strohweinen) in grosser Menge verbraucht werden. Ueber die Zusammensetzung der wichtigsten im Handel vorkommenden Cibeben theilt Roesler die Ergebnisse von im Laboratorium der k. k. Versuchsstation zu Klosterneuburg bei Wien ausgeführten Untersuchungen mit (s. d. Tabelle auf S. 346). — Die Transkaukasischen (Kischmisch) Cibeben nehmen ihres grossen Zuckergehaltes wegen den ersten Rang ein. Da sie völlig kernlos sind, auch eine sehr dünne Schale besitzen, so eignen sie sich am besten für den weiteren Transport und werden von Roesler besonders als Ersatz des Kartoffelstärkezuckers zur sogenannten Weinverbesserung empfohlen.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Wein (vom lateinischen „vinum“ und dieses vom griechischen „οἶνος“), der gegohrene und dadurch alkoholhaltige Saft von Vitisarten, besonders

Gattung	Zucker	(Gesammt-) Säure	Gerbsäure	Extraktiv-Stoffe	Asche	Wasser
Kischmisch-Cibeben aus Transkaukasien	61,75	1,34	—	16,13	2,6	17,5
Malaga-Trauben	59,6	0,6	—	—	—	—
Muscat aus Malaga	53,8	1,21	0,07	7,23	1,69	36,9
In Wien gekaufte Rosinen	51,55	1,43	0,67	4,4	—	—
Inesamner	45,8	1,2	—	—	—	—
Cisme-Rosinen (schwarz)	45,6	1,2	—	—	—	—
Weinbeeren Zante	45,3	1,4	—	—	—	—
Pedroximenes aus Malaga	44,24	0,75	0,17	18,9	1,79	31,13
Cisme-Rosinen (gelb)	43,6	0,6	—	—	—	
Lexia aus Malaga	41,85	0,58	0,21	14,58	1,47	41,01
Eleme	39,8	0,7	—	—	—	—
Weinbeeren Sicilien	14,5	2,0	—	—	—	—

von Vitis vinifera. — [Mitunter ist auch der nur ausgepresste Saft der Traube (Most) Erzeugniss.]

Allgemeines. Der Wein der Traube wird als Genussmittel dem gegohrenen Safte anderer Früchte vorgezogen, weil wenig Früchte so zuckerreich sind und so angenehm schmeckende Säuren enthalten wie die Weintraube, vor allem aber, weil sich bei der Gährung des Traubensaftes jene eigenthümlichen (ätherartigen) Körper bilden, welche dem Weine einen angenehmen gewürzartigen Geschmack verleihen, der namentlich in den aus der Rheinischen Rieslingstraube, der mehr im Süden heimischen Muscattraube, dem Gewürztraminer u. s. w. gewonnenen Weinen als „Blume", „Bouquet" geschätzt wird. — Auch in medicinischer Hinsicht ist Wein wichtig.

Zusammensetzung des Weines im allgemeinen. Wein enthält Wasser, Alkohol, Kohlensäure, aetherartige (blumebildende) Stoffe und s. g. Extrakt. Den letzten bilden a) die aus dem Traubensafte herrührenden mineralischen Bestandtheile (besonders Kalium, Calcium, Magnesium, Schwefelsäure und Phosphorsäure), b) gummiartige und eiweissartige Körper, c) organische Säuren, hauptsächlich Weinsäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure, d) bei der Gährung gebildetes Glycerin, e) Extraktivstoffe (Farb- und Gerbstoffe),

f) in vielen Fällen, namentlich bei Süssweinen und jungen Weinen, wechselnde Mengen unvergohrenen Zuckers, eine Mischung von Laevulose, Dextrose und Inosit, g) (nach verschiedenen Angaben) auch ein bestimmtes Alkaloid.

Mittlere Zusammensetzung des Weines nach Rösler: Wasser 87,0 Proc., Alkohol 10,0 Proc., Extraktivstoffe 0,58 Proc., Weinstein 0,65 Proc., Weinsäure 0,50 Proc., Essigsäure 0,07 Proc., Gerbsäure 0,15 Proc., Bernsteinsäure 0,12 Proc., Glycerin 0,60 Proc., Albumin 0,10 Proc., Zucker 0,20 Proc., Asche 0,25 Proc.; ferner Aepfelsäure, Traubensäure, Citronensäure, Oenanthäther und andere Bouquetstoffe, Inosit, Farbstoff, Gummi, fettes Oel. In der Asche sind enthalten: Kaliumcarbonat, 55,0 Proc., Phosphorsäure 15,0 Proc., Kalk 3,0 Proc., Natron, Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Schwefelsäure, Kieselsäure, Salzsäure.

Einfluss der Zusammensetzung auf die Natur und die Bezeichnung des Weines. — Alkohol. Der auf natürlichem Wege im Weine entstandene Alkohol beträgt im Durchschnitt nicht mehr als 18,5 Vol.-Proc. Bei einem grösseren Gehalte ist meist Alkohol zugesetzt. Portwein enthält 18–20 Proc., Madeira 17—23,7 Proc., Xeres 17 Proc., Malaga 12—16 Proc., Tokayer 10—20 Proc., Bordeaux 9—12 Proc., Burgunder 9—11 Proc., Champagner 8—12 Proc., Rhein- und Moselwein 8—10 Proc., Aarwein 10—11 Proc.

Zucker. Ist aller Zucker im Weine zersetzt, so ist der Wein trocken, im andern Falle süss. Süsse dickflüssige Weine heissen auch Liqueurweine, z. B. der „muscato rosa" Dalmatiens und Istriens. Ihnen reihen sich in absteigender Ordnung an: Dessertweine, besonders bouquetreiche, meist noch süsse Weine, Flaschen- oder Tafelweine im Gegensatze zu den aus dem Fasse zu konsumirenden Schankweinen.

Säure. Der Säuregehalt schwankt zwischen 0,2—0,8 Proc. Die Säuren sind im Weine theils frei, theils an Kalium, oft auch an Calcium gebunden. Vorwiegend ist vorhanden: Weinsäure, dann (besonders in schlechten Jahren), Aepfelsäure, die unter Umständen die Weinsäure fast ganz vertreten kann. Ist dieses der Fall, so spricht man von einer rauhen Säure des Weines. Weiter enthält der Wein: Trauben-, Essig-, Gerb-, Bernstein-, Citronensäure. Ist der Gehalt des Weines an freier Säure sehr hoch, und der saure Geschmack durch Zucker nicht „gedeckt", so heisst der Wein sauer, bei höherem Gehalte an Gerbsäure herbe, ist Essigsäure vorherrschend, so spricht man von Essigstich, ist ein Wein „krank geworden" und enthält Milchsäure, so nennt man ihn pickend u. s. w. Diese Ausdrücke sind übrigens in verschiedenen Gegenden sehr verschieden. — Kohlensäuregehalt. Neuer Wein enthält erhebliche Mengen von Kohlendioxyd, von denen ein grosser Theil beim Altern durch Diffusion entweicht.

Farbe. Der Farbe nach unterscheidet man: Weisswein, Rothwein (in Frankreich auch vin bleu, in den südlichen Ländern, Spanien, Dalmatien u. s. w. heissen die besonders dunkel gefärbten Weine auch „vino tinto", „vino nero"). Ist der Wein hellroth, so

heisst er Schiller (namentlich in Steiermark), ist er röthlich Bleichert. Weisswein, der aus blauen Trauben „gekeltert" wurde, aber nicht auf den Hülsen vergohren hat, daher weiss gelblich ist, heisst namentlich am obern Rheine „Weissherbst". (Solcher Wein ist namentlich aus der Burgundertraube stammend eine sehr gesuchte Unterlage für die Champagnerfabrikation). Der Farbstoff des Weissweins ist vom hellsten gelb (Riesling, überhaupt Rheinwein und alle Weine, die nicht auf den Hülsen vergohren sind) bis in's bräunliche spielend (meist extraktreiche Dessert- und Liqueurweine). Viele der helleren Sorten zeichnen sich durch einen Stich ins Grüne aus. Diese Farbstoffe werden auch künstlich nachgeahmt, die gelben und bräunlichen durch Saffran und gebrannten Zucker (Caramel), die grünen häufig durch das schädliche Jodgrün und durch Mischungen von Indig und Pikrinsäure. — Der Farbstoff des Rothweines, das Oenocyanin, ist dem Lakmus ähnlich, es wird durch Alkali blau, durch Säuren roth gefärbt, ist in Wasser unlöslich, in einem Gemische von Alkohol und wenig Säure dagegen löslich. Der Farbstoff ändert mit der Zeit seine Eigenschaften wie die übrigen Bestandtheile des Weines, wodurch die Reaktionen desselben schwankend werden. Er zeichnet sich besonders bei extraktreichen Weinen aus und zersetzt sich leicht. Der Wein wird vielfach künstlich durch Fuchsin, Hollunder, Heidelbeeren, Malven, Cochenille u. s. w. roth gefärbt.

Die Blume (Bouquet). Dieselbe ist ihrer chemischen Natur nach noch wenig erkannt. Sie scheint durch kleine Mengen von Aethern der Fettsäurereihe gebildet zu werden. Die Menge aller dieser Stoffe beträgt nur 0,003 - 0,00025 Proc. — Der Weingeruch soll von einem Gemenge von Caprylsäure-, Caprinsäureaethyläther (Oenanthäther, Weinblumenäther genannt) verursacht werden.

Je nach dem Vorherrschen des einen oder andern der genannten Bestandtheile spricht man von süssen, sauren, herben, adstringirenden, moussirenden u. s. w. Weinen. — Gefeuerter Wein ist solcher, dessen Gährung durch Erwärmen beschleunigt wurde. — Bei hohem Alkoholgehalte und bei Reichthum an namentlich solchen Extraktivstoffen, welche eine besondere Wirkung auf das Nervensystem äussern, nennt man den Wein schwer. — Reichthum an gewissen Extraktivstoffen wie z. B. an stickstoffhaltigen Verbindungen, Glycerin u. s. w. verleiht ihm „Körper."

Mit dem Alter des Weins vermindern sich die Extraktivstoffe desselben; die letzten Antheile des Zuckers vergähren, Weinstein und Farbstoff scheiden sich in grösseren Mengen nach und nach ab; auch das Glycerin soll bedeutend abnehmen. Der vorhandene Alkohol wird theils zur Bildung von Aetherarten (mit den vorhandenen Säuren) verbraucht, theils geht derselbe beim Aufbewahren des Weines in Holzfässern allmählich, in Folge der Verdunstung, durch das poröse Fassholz (das s. g. „Schwanen" des Weines) verloren, oder wird auch zu Essigsäure oxydirt. So kommt es, dass sehr alte Weine medicinartig, sauer und dünn schmecken, dass sie aber, in Folge ihres geringen Alkoholgehaltes, Kranken besonders zuträglich sind; während gleichzeitig die Summe der Aetherarten belebend und erregend auf das Nervensystem wirkt. Für solche trocken und dünn

gewordene alte Weine hat man die Bezeichnungen gezehrter Wein, Sperr, firner Wein, knochiger Wein.

Das dem Geschmack bestentsprechende Mengenverhältniss aller Bestandtheile des Weines wird „Harmonie des Weines" genannt, ein Wein ist also harmonisch, wenn keiner der einzelnen Bestandtheile in „vorlauter" oder unangenehmer Weise die Geschmacks- oder Geruchsnerven berührt. Man hat vielfach versucht, dieses Mengenverhältniss der einzelnen Bestandtheile unter sich durch Zahlen, durch Coefficienten zu bezeichnen und darnach den Werth des Weines zu bemessen, jedoch stets ohne jeden Erfolg; einzelne Bestandtheile, wie gewisse Aetherarten, welche von bedeutsamer Wirkung auf unser Nervensystem sind, lassen sich mit Hülfe der analytischen Waage nicht mehr bestimmen, gerade für diese fehlen also die Zahlenwerthe.

Nebenerzeugniss. Die beim Pressen zurückbleibenden Hülsen (*Trestern*) [Zusammensetzung siehe aus der der Traubenkämme, -Hülsen und -Kerne bei „Rohstoff"] werden häufig nochmals mit Zuckerwasser oder verdünntem Alkohol extrahirt und geben den s. g. petiotisirten Wein. - Uebergiesst man die Trester mit Kartoffelzuckerlösung, so giebt dies ebenfalls einen leichten billigen Wein, der von den grösseren Producenten als Gesindewein zur Zeit der Arbeiten in den Weingärten verabreicht wird. Dieser sowohl als auch die Trester direkt werden zur Gewinnung des sehr geschätzten Tresterbranntweins, zur Essig- und Grünspan- auch zur Weinsäure-Fabrikation verwendet. In allen diesen Fällen bleibt ein Rückstand, den man noch zur Fabrikation von Leuchtgas, als Brennstoff, als Düngemittel, zur Darstellung von Rebschwarz und zur Potaschefabrikation benutzen kann. — Von dem beim Lagern des Weins (S. 355) sich abscheidenden *Weingelager*, Drusen (wesentlich Weinstein und Hefe) gewinnt man durch Destillation zunächst Branntwein, welcher das Drusenöl, s. g. Oenantaether, der Hauptsache nach eine Mischung von Capryl- und Caprinsäureaethylaether, Weinöl, Cognacöl enthält und daher zur Fabrikation von „Kunst-Cognac" Verwendung findet. Der bei der Destillation bleibende Rückstand wird auf Weinstein und Weinsäure (s. d.) verarbeitet. — Die *Stiele* und *Kerne* der Trauben, namentlich aber die ausgelaugte Hefe, liefern beim Verkohlen einen schwarzen Farbstoff, das „Weinrebenschwarz", das zur Fabrikation von Druckerschwärze benutzt wird. Aus den Kernen kann auch Gerbsäure (von Wagner empfohlen), Traubenkernöl (17—18 Proc.) und schwarzer Farbstoff gewonnen werden.

Rohstoff. Die Traube des Weinstocks (Vitis vinifera).

Bestandtheile der Traube. Die Traube besteht aus Traubenstiel, Traubenkamm, Beerenstielchen und Beeren. Der Kamm ist reich an Gerbsäure und enthält ausserdem Aepfelsäure. Bestandtheile: Trockensubstanz 25,0 Proc., Wasser 75,0 Proc., Asche 1,5 Proc. a) Organische Bestandtheile. Cellulose, Gerbsäure

(3,0 Proc.), Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Stärke, Album: Gummi; b) Unorganische Bestandtheile (Asche): Kaliumcarbonat Proc., Kalk 21,0 Proc., Phosphorsäure 12,8 Proc., Natron, Magn. Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Schwefelsäure, Kieselsäure, Salzs.

An der Beere unterscheidet man Hülse (Schale), Saft Kern. In der Hülse ist neben etwas Gerbsäure der Farbst (Oenocyanin) enthalten. Bestandtheile der Hülsen: Asche 4,0 Pr. a) Organische Bestandtheile: Cellulose, Gerbsäure (3,0 Proc.), We säure, Aepfelsäure, Farbstoff, Bouquetstoffe; b) Unorganische Bestandtheile: Kaliumcarbonat 53,0 Proc., Natriumcarbonat 2,5 Pr. Kalk 18,9 Proc., Magnesia 4,1 Proc., Kieselsäure 2,3 Proc., Eisen 1,6 Proc., Manganoxyduloxyd 0,5 Proc., Schwefelsäure 2,8 Pr. Salzsäure 0,5 Proc., Phosphorsäure 13,8 Proc. — In den Kern ist neben viel Gerbsäure ein fettes Oel (Traubenkernöl), d Säuren nachher die Blume mit bilden, enthalten. Bestandtheile Kerne: Trockensubstanz 75,0 Proc., Wasser 25,0 Proc., Asche 2,5 Pr. a) Organische Bestandtheile: Cellulose, Gerbsäure (6,0 Proc.), Stä Albumin, fettes Oel, bestehend aus: Stearinsäure, Palmitinsäure, säure, Erucasäure und Glycerin 17,0 Proc.; b) Unorganische Bestandtheile (Asche): Kaliumcarbonat 31,0 Proc., Kalk 38,0 Proc., Ma 7,0 Proc., Eisenoxyd 5,0 Proc., Manganoxyduloxyd 0,3 Proc., Phosphorsäure 20,0 Proc., Schwefelsäure 2,0 Proc., Kieselsäure 0,9 Pr. Salzsäure 0,3 Proc.

Der Saft, welcher 94—97 Proc. vom Gewichte der Be beträgt, besteht wesentlich aus einer Lösung von Dextrose Laevulose (Grenzen des Gehaltes 12 und 30 Proc.). Das Verhältn von Säure und Zucker schwankt zwischen 1:29 und 1:16 Gattung und Jahrgang. Daneben finden sich kleine Mengen Glykolsäure (Erlenmayer) und Inosit (Hilger, Lindenborn). — D ausgepresste Traubensaft (Most) hat folgende Zusammensetzung: Wasser 77 Proc., Zucker 20 Proc., Weinstein 0,9 Proc., Weinsäure 0,7 Proc., Traubensäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Pectin, Inosit Chlorophyll, Gummi, Albumin 0,2 Proc., Asche 0,4 Proc. — In der Asche sind enthalten: Kali (als Carbonat) 66,0 Proc., Phosphorsäure 18,0 Proc., Kalk 5,0 Proc., Natron, Magnesia, Eisenoxyd Manganoxyduloxyd, Schwefelsäure, Kieselsäure, Salzsäure.

Bestandtheile des Rebholzes: Trockensubstanz 53,0 Proc. Wassergehalt des frischen Rebholzes 47,0 Proc., Wassergehalt des luft trockenen Rebholzes 13,0 Proc., Asche 2,8 Proc. a) Organische Bestandtheile: Cellulose, Weinsäure, Oxalsäure, Gerbsäure, Stärke, Zucker, Inosit, Gummi, Albumin; b) Unorganische Bestandtheile (Rebasche): Kaliumcarbonat 30,0 Proc., Natriumcarbonat 7,4 Proc., Kalk 34,5 Proc., Magnesia 6,9 Proc., Phosphorsäure 14,4 Proc., Eisenoxyd 1,5 Proc., Manganoxyduloxyd 0,1 Proc., Kieselsäure 1,7 Proc., Schwefelsäure 2,4 Proc., Salzsäure 1,1 Proc. — Bestandtheile des Weinlaubs: Trockensubstanz 32,0 Proc., Wasser 68,0 Proc., Asche 1,5 Proc. a) Organische Bestandtheile: Cellulose, Aepfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Gerbsäure, Zucker, Inosit, Stärke, Gummi, Quercetin, Quercitrin, Chlorophyll, Albumin, Bouquetstoffe. b) Unorganische Bestandtheile (Weinlaubasche): Kaliumcarbonat 50,54 Proc., Natriumcarbonat 1,06 Proc., Kalk 20,74 Proc.,

Magnesia 8,31 Proc., Phosphorsäure 9,48 Proc., Eisenoxyd 2,97 Proc., Manganoxydulоxyd 0,04 Proc., Kieselsäure 3,30 Proc., Schwefelsäure 2,29 Proc., Salzsäure 0,62 Proc.

[Der Reichthum der Asche des Weinstocks an Kaliumcarbonat und Phosphorsäure stempelt denselben nebenbei zu einer technischen Nutzpflanze ersten Ranges, ein Umstand, welcher von Seiten der chemischen Grossindustrie noch nicht hinreichend gewürdigt worden ist.]

Cultur und Ernte der Trauben. Der Weinstock gedeiht nur in der gemässigten Zone und unter bestimmten klimatischen und Bodenverhältnissen. — Culturbedingungen sind namentlich intensive Sommerwärme (beim Reifen zur Bildung des Zuckers) und hinreichende, jedoch nicht zu grosse Feuchtigkeit. Strenge Winter sind weniger nachtheilig als kühle oder kurze Sommer (in England gedeiht daher kein Wein im Freien. Es wird dort aber im Grossen unter Glas der berühmte „Serres" cultivirt). In manchen Gegenden schaden sowohl frühe Herbstfröste, welche das Ausreifen der Früchte und des Holzes beeinträchtigen, als späte Frühjahrsfröste, welche die jungen Triebe des Weinstocks zum Absterben bringen. In der Zeit des Wachsens bedarf der Weinstock Feuchtigkeit. — Er liebt einen warmen, lockeren Kalium- und Phosphorsäurereichen Boden, daher besonders verwittertes Feldspathgestein und vulkanischen Untergrund. [Ob durch die Weinbergcultur auch auf das Bouquet des Weines eingewirkt werden könne, ist streitig. Durch Ueberfahren des Bodens mit Basaltschutt soll man in Rheinbayern aus bouquetlosen Traubensorten bouquetreiche Weine erhalten haben.] — Mit fortschreitendem Wachsthume nimmt in der Traube der Zuckergehalt zu, der an freien Säuren ab. Beim Reifen der Trauben nimmt das absolute, sowie das specifische Gewicht und Volum der Beeren zu. Die absolute Zuckermenge wächst erst langsam, dann rascher, anfänglich bildet sich vorwiegend rechtsdrehender, später überwiegt linksdrehender Zucker. Der Nichtzuckergehalt bleibt während der Reife ziemlich constant. Die freien Säuren (Wein- und Aepfelsäure) nehmen einige Wochen lang zu und vermindern sich dann bis zur Reife stets; besonders die letztere, so dass reife Trauben weniger von derselben enthalten. Die Menge der gebundenen Säuren steigt stets. Anfangs enthält der Saft bedeutende Mengen von Oxal- und Gerbsäure; erstere wird als Calciumverbindung abgeschieden, letztere scheidet sich aus und ist später nur auf die äussere Beeren- und Kernhülle beschränkt. Unreife Beeren enthalten unlösliche Pektose, wodurch sie hart sind; die letztere geht beim Reifen in lösliches Pektin über und die Beeren werden weicher. Die Menge der Proteinkörper nimmt zu, desgleichen die Mineralbestandtheile, besonders Kalium und Phosphorsäure. Die anfänglich in den Beeren enthaltenen Stärkmehlspuren verschwinden. Mit der Menge der löslichen Körper steigt der Wassergehalt der Beeren bis zur Reife. Das in dem Traubenstiele vorhandene Stärkemehl verschwindet zur Zeit der Reife fast ganz; ist dieser Punkt überschritten, so treten Oxydationsvorgänge ein, welche sämmtliche Saftbestandtheile vermindern. — Die Traubenlese darf erst stattfinden, wenn die Trauben die höchste Reife (d. h. den höchsten Zuckergehalt) erlangt haben. Dies ist der Fall, wenn die Beeren zu welken be-

ginnen und sich das Fleisch leicht von den Kernen löst, die weissen Trauben sind dann an der Sonnenseite nicht mehr grün, sondern bräunlichgelb und durchscheinend, die blauen und rothen fast schwarz. — In manchen Gegenden, namentlich in der Rheinpfalz, legt man dem Faulen der Trauben grosse Bedeutung bei. Man unterscheidet dort die s. g. „Sauerfäule“ und die „Edelfäule.“ Tritt letztere ein, so wird die Schale der Traubenbeeren durch das wuchernde Pilzmycelium in einer Weise verändert, dass bei der Gährung der in der Schale befindliche eigenthümliche aromatische Stoff bestimmter Traubensorten, namentlich der Rieslingtraube sich leichter und in grösserer Menge im Weine löst, demselben also mehr den Charakter der Traubensorte giebt. Obgleich die Edelfäule mit einem Verluste an Zucker verbunden ist, so pflegt man doch angesichts des bedeutend höheren Preises, der für die bouquetreicheren Weine aus edelfaulen Trauben erzielt wird, oft die Lese der Trauben solange hinaus zu schieben (mitunter bis December) bis diese Edelfäule vollständig eingetreten ist. Die Edelfäule kann nach Bersch nur bei hinreichendem Feuchtigkeits- und Ozongehalte der Luft eintreten, bei trockner Luft findet Rosinenbildung statt. In kalten und nassen Jahrgängen macht sich nicht selten auch die Sauerfäule bemerkbar, dann geht der Zuckergehalt der fast reifen Trauben rasch zurück, die Beeren platzen auf, es tritt häufig schon am Stock alkoholische Gährung ein und fast gleichzeitig mit derselben Essigbildung, der Zucker ist gewöhnlich beinahe ganz verschwunden, die Traube schmeckt nur noch sauer. — Blaue Trauben, die zu Rothwein verwendet werden sollen, dürfen nicht überreif, nicht ausgetrocknet und ganz besonders nicht faul sein, weil der Wein sonst nicht die gewünschte Farbe erhält, oder der Farbstoff sich leicht wieder ausscheidet.

Rebsorten. Chaptal fand zu Anfang dieses Jahrhunderts 1400 Rebsorten in der Baumschule des Luxemburger Palastes. Nach der internationalen, ampelographischen Commission von 1874 bestehen (Angabe der Gärtner und Weinproducenten) über 2000 Sorten, welche sich aber auf etwa 200—300 bestimmt unterschiedene Arten zurückführen lassen. Hiervon werden vorzugsweise nur einige 35 Sorten zur Produktion von Wein im Grossen angebaut. — Ein grosser Fortschritt datirt seit der Zeit, wo man die verschiedenen Rebsorten nicht mehr gemischt, sondern jede für sich getrennt baut.

Krankheiten und Feinde der Traube. Der Traubenkrankheit, welche ein Pilz (Oidium Tuckeri) verursacht, beugt man durch Bepudern der Weinstöcke mit Schwefel vor (fast ein Drittel der sicilianischen Schwefelproduktion wird dazu verwandt). [Die in Deutschland viel verbreitete Ansicht, das Schwefeln der Trauben nütze bei uns nichts, ist durch die neusten Arbeiten Nessler's widerlegt. Da wo kein Erfolg erzielt wurde, ist die Ursache entweder die unrichtige Wahl der Zeit oder die verkehrte Anwendung. Trauben, welche von der Krankheit befallen sind, werden wohl im Weiterwachsen, nicht aber in ihrer Reife gestört und man gewinnt von ihnen dennoch einen guten Wein.] — In den letzten Jahren ist dem Weinbau in der Reblaus (Phylloxera vastatrix) ein gefährlicher Feind erwachsen. Die Reblaus ist durch amerikanische Reben nach

dem Continente eingeschleppt. Es giebt aber Rebenarten in Amerika, die dem Insect Widerstand leisten. Deshalb pflanzte man in von der Reblaus angesteckten Gegenden amerikanische Rebensorten an, oder pfropfte europäische Sorten auf amerikanische Reben. Die Reben-einfuhr aus Amerika ist jetzt aber verboten. Auf dem Congresse des deutschen Weinbauvereins in Freiburg im Breisgau 1877 sind gewichtige Stimmen laut geworden, die, um den deutschen Weinbau vor der Reblaus zu bewahren, sogar den Handel mit Reben überhaupt verboten wissen wollen. Man hat gegen die Reblaus Schwefelkohlenstoff und zwar in Form von Sulfokohlensauren Salzen und Xanthogenaten verwandt. Leider werden aber die Rebstöcke durch all' diese Mittel geschädigt, und zwar sind die sulfokohlensauren Salze noch schädlicher als die Xanthogenate, weil sie bei der allmähligen Zersetzung durch das Kohlendioxyd der Luft Schwefelwasserstoff liefern, welcher für die Pflanzen ganz besonders nachträglich ist $CS(SK)_2 + CO_2 + H_2O = CS_2 + CO(OK)_2 + H_2S$; $2CS.OC_2H_5.SK + CO_2 + H_2O = 2CS_2 + 2C_2H_5.OH + CO(OK)_2$. Auch der Schwefelkohlenstoff, der bei beiden Zersetzungen auftritt, soll den Pflanzen sehr schädlich sein.

Fabrikation. Uebersicht. In der Regel werden 1) (bei der Fabrikation von Rothwein fast immer) die Beeren von den Kämmen getrennt (Abbeeren, Rebeln, auch Rappen). Entfernt man die Kämme nicht (vor dem Gährenlassen), so wird der Wein rascher klar, jedoch es gelangt viel Gerbsäure und Aepfelsäure hinein und die Feinheit des Geschmacks geht verloren. Darauf öffnet man 2) die Hülsen der Beeren und bewirkt das Ausfliessen des Saftes durch Quetschen. Die Masse bleibt einige Tage mit den Hülsen und Kernen stehen, damit der Saft noch Bestandtheile (namentlich die in den Hülsen enthaltenen „Bouquetstoffe") löse, wodurch der Wein vollmundiger und wohlschmeckender wird. — Um Weisswein zu erhalten presst man hierauf 3) die Masse. Der Most zu Rothwein muss (falls man nicht die s. g. Färbertraube verwendet) mit den Schalen und Kernen gähren, weil nur ein „gesäuerter" Alkohol den Farbstoff löst und weil der Rothwein Gerbsäure enthalten soll; der Rothwein wird daher nach der Gährung gepresst. Nach neueren Forschungen Nessler's ist besonders der Wärmegrad der zerstampften Trauben für die Lösung des Farbstoffes entscheidend. Reine Hülsen schwarzer Trauben färbten eine Lösung von Weinsäure von dem Säuregehalte des Weines bei 0—10° C. sehr wenig, bei 15—20° sehr stark. Der Zusatz von Alkohol erhöht zwar die Löslichkeit, aber bedingt sie nicht. Bei 15° genügen 8—14 Tage, um hinreichende Mengen des Farbstoffs aufzulösen. — Um recht viel Farbstoff gelöst zu erhalten, müssen etwa vorhandene faule Trauben entfernt werden, ebenso dürfen die zerstampften Trauben nicht in Fässer oder

Stauden gebracht werden, deren Holz an der inneren Fläche vermodert ist. — Man erhält 60—70 Proc. von den Beeren Saft (Most). Bestandtheile des Mostes s. b. „Rohstoff". — Die nun 4) folgende Gährung des Mostes ist s. g. Selbstgährung d. h. es wird keine Hefe zugesetzt, dieselbe bildet sich vielmehr aus den in der Luft befindlichen und an den Trauben haftenden Keimen, welche durch die eiweissartigen und mineralischen Bestandtheile des Saftes ernährt werden. Die Gährung (s. allgem. Th. d. Abschn.) verläuft (wie beim Bier und Spiritus) in drei Abschnitten.

I. Hauptgährung. Nach längerer oder kürzerer Zeit (je nach der Temperatur) trübt und bewegt sich die Masse, die Temperatur steigt um 5° (oft auch beträchtlich mehr) über die der Umgebung und es bildet sich Schaum. Gleichzeitig tritt Geruch nach Alkohol auf. Vom 7. Tage an wird die Gährung meist schwächer. Nach 10—14 Tagen ist Ruhe eingetreten, je mehr sich die Hefe am Boden abscheidet, desto klarer wird die Flüssigkeit. — Die Hefe umhüllt beim Niederfallen die kleberartigen Stoffe und beseitigt diese dadurch. — Daneben wird ein grosser Theil des Weinsteins ausgeschieden; gleichzeitig ensteht Oenanthäther.

Einige Weinproducenten befördern den Zutritt der Luft bei der Gährung (Lüften des Mostes), bringen ihn sogar in möglichst innige Berührung mit derselben (theils vor der Gährung, Mostpeitsche, theils während derselben, Lüftungsapparate), andere sind bemüht die Luft geradezu abzuhalten. Der Einfluss der Luft ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Pasteur sagt: „c'est l'oxygène, qui fait le vin," er behauptet, dass die Luft in dreifacher Weise wirke: a) durch Zufuhr von Keimen der Hefe und anderer Pilze, b) (gemeinsam mit den Pilzen) durch Veränderungen des Mostes, die bald nützlich (Hefe), bald schädlich (Kahm) sein können, sie bewirke c) vermittelst ihres Sauerstoffs unmittelbare Veränderung der Bestandtheile. Gay-Lussac*) fand, dass eine sehr kleine Menge Luft genüge, die Gährung einzuleiten und dass zum weiteren Verlauf derselben Sauerstoff nicht mehr nöthig sei. — In Lothringen werden die zerstampften Trauben 24—48 Stunden mit Schaufeln durchgearbeitet, man erzeugt dadurch einen stärkeren, mehr bouquethaltigen Wein. Auch von Dr. A. Blankenhorn wurde durch viele Versuche bestätigt, dass das Lüften die Hefebildung und mit ihr die Gährung beschleunige, dass man ferner dadurch einen früher fertigen Wein erhalte, der auch später nicht oder weniger in Gährung übergehe, weil sowohl die Abscheidung der Hefe als auch die Gährung besser zu Ende geführt wurde. Diese s. g. „fertigen" Weine erweisen sich ihrer grösseren Haltbarkeit wegen für den Grosshandel bedeutend geeigneter. In der Praxis der Weinbereitung werden dieselben vor Luft möglichst geschützt. — Berthelot

*) Nessler, in Hofmann's Ber. über Entwicklung d. chem. Indstr. u. s. w.

fand im Gegensatze zu den eben mitgetheilten Beobachtungen, dass die Einwirkung der Luft dem Weine nur schädlich sei. Man arbeitet dem Einflusse der Luft am geeignetsten durch Anwendung von Schwefeldioxyd entgegen. Der Wein behält dann eine hellere Farbe und einen ausgeprägteren Character.

In südlichen Gegenden (Frankreich, Spanien, Italien) arbeitet man mit Obergährung (bei 15—20⁰ C., 3—8 Tage lang). Man erhält feurige, alkoholreiche, aber bouquetlose Weine, da sich die Blume bei niedriger Temperatur besser zu entwickeln scheint. Bei uns (Deutschland, Rheinland) wendet man meist die Untergährung an (bei 5—15⁰ C., 14 Tage bis 4 Wochen lang). Dieselbe vollzieht sich langsamer und liefert bouquethaltigere Weine. Ob man den Most besser bei niederem oder höherem Wärmegrade vergähren lässt, hängt von dem Character des Weines, den man erzeugen will, ab. Bei den hochfeinen Rheinweinen wird die Temperatur unter 15⁰ C. gehalten, damit sich mehr Bouquet entwickele, oder weniger davon verflüchtige. Für bouquetärmere Weine giebt man einer Temperatur von 15—20⁰ C. den Vorzug, weil der Wein hierbei rascher vergährt, in Folge dessen früher verkäuflich wird und sich später weniger leicht durch Nachgährung oder auch durch Krankheiten verändert. (Nessler.) Den Verlauf der Gährung verfolgt man mit dem Aräometer oder Saccharometer (Mostwaage).

II. Die der Hauptgährung folgende zweite, stille oder Nachgährung (Jungweingährung, sie dauert bis ins Frühjahr hinein) bezweckt a) die Vollendung der Gährung, b) Fortführung der Bildung der Blume, c) das Absetzen von Weinstein, Hefe und Verunreinigungen (Fassgeläger S. 349). Der Verlauf der Gährung (er nimmt bei einer Temperatur von 5—10⁰ C. 3, oft 5—6 Monate in Ausspruch) verlangsamt sich mit der allmähligen Zunahme des Alkoholgehalts, der Abnahme des Zuckergehalts und der Temperatur, bis endlich im Februar oder März (bei nicht zu zuckerreichem Most) in der Regel der gesammte Zucker zerlegt und die Jungweingährung beendigt ist.

III. Die nun beginnende dritte Lagergährung bezweckt: a) Fortführung des Vorgangs der Blumebildung, b) Beendigung der Ablagerung des schon im zweiten Abschnitte gebildeten Absatzes (die stickstoffhaltigen Substanzen werden oxydirt).

In 2 (zuweilen erst in 8) Jahren ist der Wein flaschenreif. Zur Beseitigung eines letzten Restes von Absatz wird er häufig noch wiederholt in geschwefelte oder mit Wasserdampf ausgedämpfte Fässer abgezogen. Die Luftzufuhr hierbei bewirkt den „Ausbau" des Weines, die Bildung der „Geschmacksstoffe", das „Schulen des Weines" ist davon abhängig. Einer im Frühjahre mitunter vorkommenden Gasentwickelung (Kohlendioxyd), dem „Steigen" des Weines, liegt keine zweite Gährung zu Grunde, sondern die Erscheinungen werden durch die Temperaturerhöhung bewirkt. — Zuckerreiche Weine gerathen oft noch nach Jahren in eine Nachgährung. Es treten aber auch s. g. Gährungserscheinungen bei Weinen, in denen kein Zucker mehr nachgewiesen werden kann, auf, und zwar ohne eine bemerkbare Krankheit. Auch bei dem s. g. „Umschlagen" des

Weines entwickelt sich bei gleichzeitigem Verschwinden des Weinsteines Kohlendioxyd, ohne dass diese Erscheinung von Zucker herrühren kann. Demnach ist nicht immer das, was man „Nachgährung" nennt, wirklich eine Gährung von noch vorhandenem Zucker.

Zur Abscheidung der durch Absatz nicht entfernten Verunreinigungen wird der Wein schliesslich 5) **geschönt** oder **geklärt**, d. h. man fällt den Gerbstoff durch eiweiss- oder leimartige Stoffe, wodurch ein die trübenden Theile einhüllender Niederschlag entsteht. Auch das **Filtriren** (bei Luftabschluss, Vollmar'sche Filter) hat sich bewährt. — Mitunter versetzt man den fertigen Wein noch mit gebranntem Gyps. Dieser entzieht Wasser, erhöht dadurch den Alkoholgehalt und setzt sich mit Kaliumphosphat und -tartrat in Calciumphosphat und -tartrat (unlöslich) und Kaliumsulfat (löslich) um. Gegypster Wein ist daher reich an Kaliumsulfat. Das Gypsen ist aber gesundheitsschädlich. Es wird in Frankreich und Italien auch vorgenommen, um dem Rothwein schönere Farbe und grössere Haltbarkeit zu verleihen.

Ausführung. 1) Das **Abbeeren** geschieht entweder nur mit der Hand, oder mittelst eines etwa $\frac{1}{2}$ m langen Holzes (Gabel), welches sich in drei Zinken theilt, oder mit Hülfe eines Weidengeflechtes, das 8—9 Linien weite Oeffnungen besitzt, durch welche die abgerissenen Beeren hindurchfallen oder (meist) durch ein hölzernes oder messingenes Drathgitterwerk (Raspel), dessen Stäbe an der oberen Seite geschärft sind und auf dem man die Trauben mit Holzkrücken bearbeitet. Auch mit Maschinen beert man ab; die Mehrzahl derselben entspricht noch nicht völlig den Anforderungen der Praktiker. — 2) Das **Quetschen** wurde früher allgemein auf dem durchlöcherten Doppelboden eines Bottichs (Beute, Hotte, Mostelschaff) mit Keulen (Moster) oder durch Treten vorgenommen. In einigen Districten Frankreichs soll das Ausquetschen (wenn man mit den Kämmen gähren lassen will) sogar in der Weise geschehen, dass ein Arbeiter in dem aufrechtstehenden „Maischbottig" steht und mit den Händen und dem Rücken die Traubenbeeren gegen die Wände des Bottigs reibt. Meist wird gegenwärtig eine Maschine, welche aus einem Paar cannelirter Walzen (aus Eisen, Holz oder Stein) besteht, angewandt. Dabei müssen die beiden Walzen so gestellt sein, dass die Kerne nicht mit zermalmt werden, weil dadurch die Feinheit des Geschmacks (des Weins) beeinträchtigt werden würde. (In neuerer Zeit hat man auch Maschinen construirt, die das Abbeeren und Quetschen gleichzeitig bewerkstelligen.) — 3) Das **Pressen** (Keltern) geschieht durch Baum-, Schlitten- (Ungarn), am besten durch Hebel- oder Schraubenpressen, neuerdings verwendet man auch Centrifugen und erreicht dadurch eine Beschleunigung der Arbeit und Vergrösserung der Ausbeute. Beim Pressen fliesst zuerst der Saft der reifsten Trauben, dann, bei stärkerem Pressen, der der unreifen, der Kämme und Hülsen ab (Vorlauf, Mitteldruck, Nachdruck). — 4) Die **Hauptgährung** nimmt man je nachdem Luft zutreten oder fern gehalten werden soll (s. o.), in grossen offenen oder geschlossenen Gefässen (Kufen oder Fässern)

vor. Beim Rothwein besitzen die ersteren Doppelwandungen; man fertigt sie, des schlechten Wärmeleitungsvermögens wegen, meist aus Holz. Um den Zutritt der Luft möglichst zu verhindern, verschliesst man die Gährfässer mit s. g. Gährspunden, welche das Austreten der Gase unter nur geringem Drucke gestatten und den Eintritt der Luft entweder durch Wasserabschluss oder durch geeignete Ventile verhindern. Durch das entwickelte Kohlendioxyd werden (beim Rothwein) die Trester in die Höhe gehoben, es entsteht der s. g. „Hut", dessen Bildung entweder durch Senkböden, die aus Latten lose zusammengefügt oder aus Weidengeflecht hergestellt sind, verhindert, oder durch einfaches Hinabstossen zerstört werden muss (die Praktiker sind über den Vorzug des einen oder anderen Verfahrens nicht einig). Man bringt hierdurch auch den Farbstoff derjenigen Hülsen, welche aus der Flüssigkeit herausgehoben werden, vollständiger in Lösung, gleichzeitig wird dadurch die Bildung von Essigsäure in dem aus der Flüssigkeit hervorragenden Hute vermieden. — Zur Jungweingährung wird der Wein auf grosse Lagerfässer abgezogen (abgestochen), die lose zugedeckt und um die Luft abzuhalten, ganz gefüllt sind. (Bei der Hauptgährung wurde dieses durch die auf der Masse ruhende Schicht von Kohlendioxyd erreicht.) Man füllt, um das Fass ganz voll zu erhalten, von Zeit zu Zeit nach. Es giebt Lagerfässer für geringere Weine, welche ganz ungeheure Dimensionen haben; in neuerer Zeit verwendet man zu diesem Zwecke auch Cementbehälter, über deren Werth die Stimmen übrigens noch sehr getheilt sind. Geringere Weine zieht man später zum Gebrauch auf kleinere ausgeschwefelte Fässer, feinere, wenn sie flaschenreif sind, was oft erst nach Jahren der Fall ist, auf Flaschen.

5) Das Schönen geschieht bei Weisswein, der wenig Gerbstoff enthält, am besten mittels Hausenblase. Für gerbstoffreiche Weine (für Rothwein wird im Grosshandel ein ziemlicher Gehalt an Gerbstoff verlangt) verwendet man Eiweiss, Blut, Milch, Gelatine und Leim. In Spanien und England dient als Schönungsmittel Thonerde (in Spanien „Tierra del vino" genannt). Bei uns verwendet man in neuester Zeit Kaolin, welcher aber die Abscheidung langsamer als Yeso gris*) und auch keine so vollkommene Klärung bewirkt.

Krankheiten des Weins. Durch Fehler in der Behandlung und Aufbewahrung des Weins treten in demselben Zersetzungen (Krankheiten des Weines) auf, welche das Mengenverhältniss der verschiedenen Bestandtheile nachtheilig verändern. — Das *Sauerwerden* (der „Stich") des Weins ist durch Essiggährung (Mycoderma aceti) bedingt (Pasteur). Dieselbe tritt namentlich bei leichten Weinen auf, wenn dieselben zuviel mit der Luft in Berührung gekommen sind, und lässt sich, wenn die Krankheit noch im Anfange, durch Zusatz von Kaliumcarbonat beseitigen (dabei gelangt aber Kaliumacetat in den Wein). Vielfach leitet man eine neue Gährung durch Zusatz von Zucker ein. Die Anwendung von s. g. Gährspunden (s. o.) durch welche die Luft abgeschlossen wird, ebenso die Erhitzung (s. u.)

*) Dieses vielfach unrichtigerweise als „yeso gris" aufgeführte Mittel zum Schönen bedeutet „grauer Gyps".

beugt dem Sauerwerden vor. — Beim *Umschlagen* oder *Abstehen* des Weins (dieses tritt in der wärmeren Jahreszeit auf) bekommt derselbe ein s. g. wolkiges Aussehen, zugleich nimmt der Gehalt an Säure zu, der an Weingeist ab. Das Umschlagen ist nach Pasteur durch einen fadenförmigen, sehr dünnen Pilz bedingt, der Aehnlichkeit mit dem Milchsäureferment hat. Weisswein wird dadurch geheilt, dass man ihn von der Hefe ablässt und in ein ziemlich stark „eingebranntes" Fass bringt. Das Schwefeldioxyd tödtet das Ferment, welches sich darauf zu Boden setzt. Durch wiederholtes Ablassen wird der Wein von Schwefeldioxyd und Bodensatz befreit. — Das *Zäh-* oder *Langwerden* (durch schleimige Gährung veranlasst) tritt bei (an Gerbsäure armen) Weissweinen sehr häufig, bei Rothweinen seltener auf und wird nach Mulder und Nessler durch eine Umwandlung des Zuckers veranlasst. Es lässt sich diese Krankheit durch Zusatz von Gerbsäure und von Schwefeldioxyd oder durch Einleiten einer neuen Gährung (Traubenzuckerzusatz) beseitigen bezw. verhindern, ebenso durch Schütteln und „Peitschen" des Weins. Weine, die einen Zusatz von Rohrzucker erhalten haben, können nicht geheilt werden, die Schleimbildung scheint in diesem Falle eine andere zu sein. — Das *Kahmigwerden* (bei alkoholarmen Weinen) geht dem Sauerwerden voran. Es rührt von Schimmelbildung (Mycoderma vini) her und wird gleichfalls durch Schwefeldioxyd und Behandeln der Oberfläche des Weins mit Wasserdampf beseitigt. Zur Verhinderung dieser Krankheit wird der Luftabschluss der Weine durch s. g. Weinholz (in Paraffin, welches mit Salicylsäure versetzt ist, getränktes Holz) empfohlen (Nessler). — Auch dem *Bitterwerden* des Rothweins liegt nach Pasteur die Bildung kleiner Pilzchen zu Grunde. Es findet hierbei gleichzeitig eine Abnahme des Farb- und Gerbstoffgehaltes statt. Durch Erwärmung des Weins auf 60 bis 64° (Pasteurisiren s. u.) kann der Krankheit vollständig vorgebeugt werden (Neubauer). Das beste Mittel dagegen besteht darin, den Wein mit Traubenmost gemischt von neuem in Gährung zu bringen. — Das *Braunwerden* des Weissweins wird durch Aufrühren der Hefe im Wein, Schönen mit Eiweiss und Zusatz von Schwefeldioxyd beseitigt. Sehr gute Resultate lieferte das Versetzen des Weins mit geringen Mengen s. g. sauren schwefligsauren Kalkes. — Gegen das *Verblassen* des Rothweins wendet man ebenfalls Schwefeldioxyd an (auf 100 Th. Wein 0,00013 –0,0008), aber es ist dabei grosse Vorsicht geboten, weil Schwefeldioxyd auch den rothen Farbstoff zerstört. — Das (von Eisen herrührende) *Schwarzwerden* des Weins wird durch Zusatz von Weinsäure oder durch Schönen mit Eiweiss oder Hausenblase beseitigt. — Das *Auftreten von Schwefelwasserstoff* im Wein (solcher Wein wird „Böckser" genannt) ist nicht selten. Nessler führt die Entstehung auf Boden (schwefelsaure Salze), Düngung, Vorhandensein von Schwefel in der gährenden Flüssigkeit und Zersetzung der Hefe zurück. Bei Weisswein entfernt man den Schwefelwasserstoff durch Ueberfüllen (Ablassen) des Weins in ein eingebranntes Fass, d. h. Anwendung von Schwefeldioxyd, bei Rothwein wird, um eine theilweise Entfärbung zu vermeiden, nur wiederholt abgezapft. (Auch das Einführen von Holzkohlestücken soll geholfen haben.) Die in Vorschlag gebrachte Anwendung von Bleisalzen ist

natürlich durchaus verwerflich. — Den *Fass- und Schimmelgeruch und -geschmack* des Weins verhindert man durch sorgfältiges Reinigen der Fässer. Die Behandlung derartigen Weins mit Kohle und drgl. entzieht demselben auch werthvolle Bestandtheile. — Durch Salicylsäure, welche alle Hefepflanzen tödtet oder doch wirkungslos macht, kann der Wein auf die Dauer vor *Nachgährung* geschützt werden. Da die Salicylsäure aber medicinische Wirkung besitzt, so ist ihre Anwendung nicht eher berechtigt, als bis man nachgewiesen hat, dass sie in der Menge, wie sie dem Weine zugesetzt werden muss, auch bei täglichem Gebrauche eine nachtheilige Wirkung nicht ausübe.

Haltbarmachen des Weins. Die von Pasteur eingeführte Erwärmung des Weins während längerer Zeit auf 60—70° C. (Pasteurisiren) erhöht die Haltbarkeit desselben ausserordentlich, sodass man ihn in grosse Ferne verschicken und auch in nicht sehr kühlen Kellern ohne Schädigung aufbewahren kann. Das Verfahren beugt auch vielen Krankheiten (z. B. dem Bitterwerden s. o.) vor. Es schützt aber nur so lange als der pasteurisirte Wein nicht mit Luft (d. h. den darin enthaltenen Keimen) in Berührung kommt. An Blume geht nichts verloren. Das Pasteurisiren ist vielfach im Gebrauche.*)

Zum Pasteurisiren sind verschiedene Apparate (Weinerhitzer) in Vorschlag gebracht. Der neueste ist von Eisen, innen mit Porcellanüberzug versehen und so eingerichtet, dass die Flaschen aus ihm ohne erheblichen Luftzutritt gefüllt werden können. Die Temperatur wird stets durch Thermometer controlirt. Bei zu langem Erwärmen nimmt der Wein einen gewissen Kochgeschmack (goût de cuit) an.

Weinverbesserungen. Sowohl Moste als Weine von mangelhafter Zusammensetzung können unter Umständen durch a) Verminderung des Säuregehaltes, b) Erhöhung des Alkoholgehalts, c) Vermehrung der Blume künstlich verbessert werden.

a) *Verminderung des Säuregehaltes.* Das Chaptalisiren (von Chaptal 1800 eingeführt) wird namentlich noch bei Burgunder angewandt. Falls der Most mehr als 0,6 Proc. Säure enthält, stumpft man ihn bis zu diesem Punkte mit Marmorstaub ab und setzt bis zum Normalgehalt Rohrzucker hinzu. [Das Versüssen (aber nur mit Honig, wodurch ein übler Beigeschmack bedingt wurde) war schon den Römern bekannt.] Die Zusätze erfolgen nach vorgenommener Feststellung des Säure- und Alkoholgehaltes des betreffenden Weines auf Grund der Annahme, dass 50 Th. Marmorstaub 60 Th. freie Säure neutralisiren und 100 Th. Zucker 50 Th. Alkohol liefern. — Gallisiren (nach Gall),

*) In neuerer Zeit kommt man in Frankreich wieder vom Pasteurisiren zurück, da sich (oft erst nach 2 Jahren) eine Benachtheiligung der „Blume" herausstellen soll.

Bei schlechten Jahrgängen (an Zucker armen und Säure reichen Mosten) werden die guten Trauben vorher abgesondert. Man wirkt dem zu grossen Säuregehalt durch Verdünnung mit Wasser und Zusatz von soviel Traubenzucker entgegen, als normalem Moste entspricht. Der Wein wird nicht sehr fein und blumereich, aber sehr haltbar und der Menge nach vermehrt. — Scheelisiren (nach Scheele). Das Verfahren wird namentlich von englischen, österreichischen und deutschen Weinhändlern ausgeübt. Man setzt zu dem fertigen Weine 1—3 Proc. reinstes Glycerin; junge Weine erhalten dadurch Körper, Haltbarkeit und die Eigenschaft gelagerter Weine. Glycerin gährt weniger, ist daher geeigneter als Zucker. — Zum Entsäuern ist seit lange Kaliumcarbonat (als Holzasche) verwandt, von Liebig wurde auch neutrales Kaliumtartrat, von Wagner Zuckerkalk vorgeschlagen. Bei sehr sauren Jahrgängen ist die Anwendung von Kalium- und Calciumsalzen nicht erfolgreich, weil dieselben auch u. A. Aepfelsäure enthalten und diese nicht gefällt wird.

b) *Vermehrung des Alkoholgehaltes* (Vinification, Spriten) geschieht in Frankreich durch Zusatz von 1—2 Proc. Weinspiritus (85°). Nach Nessler werden den Weinen in den südlichen Ländern, besonders wenn sie für den englischen Markt bestimmt sind, grosse Mengen von Weingeist (bis zu 10 Proc.) zugesetzt, am besten (Babo) vor der Gährung. „Der Geist der starken spanischen und italienischen Weine, den man oft der südlichen Sonne zuschreibt, rührt oft von den Kartoffelfeldern Deutschlands her."

c) *Bouquetvermehrung.* Dieselbe geschieht durch Zusatz alkoholischer Auszüge von Traubenblüthen, vielfach auch von Rothwein-Trestern, welche säurefrei sind, aber noch viel „Blumebilder" enthalten (Pétiot 1859, Pétiotisiren). Man zieht die Trester mit Zuckerwasser von der Süsse des Mostes (bis zu 5mal) aus und lässt dann bei 22—28° gähren. Häufig werden noch 0,5—0,6 Proc. Weinsäure, mitunter auch Tannin, Malvenblüthen (zum Färben) und Alkohol hinzugesetzt. Das Erzeugniss ist reich an Blume und haltbar, es wird als solches oder auch zur Verbesserung der anderen Weine gebraucht. Nach Beyse sind unreife Trauben zum Pétiotisiren noch geeigneter als reife und gestatten eine Weinvermehrung bis zu 500 Proc. (?) — Es kommen im Handel auch unter dem Namen „Weinbouquet" Gemische ätherischer Oele vor. [So verleihen z. B. Blätter des Scharlachkrautes dem Wein vorübergehend ein dem Riesling ähnliches Bouquet.]

Durch Electrisiren (d. h. ozonisirte Luft) hat man ein künstliches Alter des Weins hervorzurufen gesucht. Die Weine werden dadurch dunkler und haltbarer, sowie im Geschmacke dem Madeira ähnlich. Practische Bedeutung hat dies Verfahren bis jetzt nicht erlangt.

Künstliche (verfälschte) Weine. Man stellt leider künstliche Weine z. B. Madeira aus Weisswein, Zucker, Branntwein, etwas Hopfenblüthe oder Nussextrakt und Bittermandelwasser dar; Portwein aus Rothwein mit Chinaextrakt, Alkohol u. s. w. — Die Menge der aus Traubenzucker, Rohzucker, Sprit, Weinsäure, Glycerin, Farbstoff dargestellten Kunstweine (welche leider selten als das verkauft werden was sie sind), zu deren Darstellung kein Tropfen

von Traubensaft verwendet wird, ist eine ausserordentlich grosse. Sie sind durch die Analyse theilweis erkennbar.

Aufsicht. Wein. Da sich wichtige, den Werth eines Weins bedingende Bestandtheile, wie z. B. die Blume nicht bestimmen lassen und auch meist nicht festzustellen ist, ob die bestimmbaren Bestandtheile natürlichen Ursprungs oder künstlich zugesetzt sind, so muss in vielen Fällen die Güte des Weins ausschliesslich durch den Geschmack beurtheilt werden. — Man pflegt bei Weinuntersuchungen den Alkohol-, Säure-, Aschen-, Glycerin- und den Extraktgehalt zu ermitteln, sowie das optische Verhalten zu prüfen.

Alkoholgehalt. Derselbe kann wie S. 341 beschrieben, bestimmt werden. — Nach Salleron destillirt man den Wein bis auf $^1/_3$ ab, verdunnt das Destillat auf das ursprüngliche Volum und bestimmt das spec. Gewicht. Da freie Saure (Essigsäure), welche etwa mit überdestillirt ist, das specifische Gew. des Destillates beeinflusst, so muss letzteres in solchem Falle neutralisirt und dann noch einmal destillirt werden oder man setzt dem Weine von vornherein Kalk zu. — Ein anderes brauchbares Verfahren gründet sich darauf, dass beim Verdünnen von Alkohol mit Wasser die Oberflachenspannung proportional vermindert wird. Es werden daher aus einer kleinen Oeffnung in einer bestimmten Zeit um so mehr Tropfen eines Gemisches von Wasser und Alkohol ausfliessen, jemehr Alkohol dasselbe enthält. Duilaux schliesst daher (mit Hülfe von Tabellen) aus der Zahl der Tropfen auf den Alkoholgehalt des Weins. Da die Gegenwart von Stoffen mit hohem Moleculargewicht (Essigather, Propylalkohol u. s. w.) die Genauigkeit dieser Methode beeintrachtigt, so wagt Salleron eine bestimmte Anzahl Tropfen und schliesst aus dem Gewichte auf die Alkoholmenge. Das Gewicht der Tropfen vermindert sich mit der Erhöhung des Alkoholgehalts (und der Erniedrigung des spec. Gewichtes). Die Mehrzahl der gelösten anderen Bestandtheile des Weins beeinflussen das Gewicht der Tropfen nicht. [Das Verfahren ist seit 1872 von der Pariser Octroy-Behörde eingeführt.] — Auch das s. g. Liquometer, welches auf der Flachenanziehung beruht, ist brauchbar.

Extraktgehalt. Man ermittelt denselben in bekannter Weise (durch Eintrocknen oder aus dem spec. Gew. der von Alkohol befreiten Flussigkeit. — Den Zuckergehalt bestimmt man in bekannter Weise mit Fehling'scher Losung.

Freie Säure wird acidimetrisch bestimmt; man braucht dabei als Indicator zweckmassig Lakmus, zuweilen auch Blauholz- oder Fernambukholztinktur. Der Gehalt an freier Weinsaure wird durch Fällung der letzteren als Bikaliumtartrat, der an freier Essigsaure durch wiederholte Destillation des (von Alkohol befreiten) Weins unter Zusatz von Phosphorsaure (zur Erhöhung des Siedepunktes) und Titrirung des Destillates ermittelt.

Kunstliche Farbstoffe im Weine. Zur Prüfung dieser sind sehr zahlreiche Vorschlage gemacht worden, ohne dass bislang

(mit Ausnahme des Fuchsins u. s. w.) die schwierige Aufgabe befriedigend gelöst wäre.

Verfälschung des Weins mit Obstwein. Eine solche ist (Samex) auf Grund des folgenden Verhaltens zu erkennen: a) Kein Traubenwein enthalt soviel Kalium in noch anderer Verbindung, wie er schon als Weinstein (Monokaliumtartrat) besitzt. b) Aepfelwein und Birnwein enthalten gar kein Monokaliumtartrat, sondern das Kalium ist an Aepfel- und Essigsaure gebunden.

Most. Der *Zuckergehalt* wird mittelst Araometer (mit Rücksicht auf Proteinstoffe, organische Sauren und andere lösliche Bestandtheile) unter Zuhulfenahme von Reductions-Tabellen bestimmt. In der Praxis sind „Mostwagen" im Gebrauch, deren Skala den Zuckergehalt direkt angiebt. — Der *Säuregehalt* wird mit titrirter Ammon-, mitunter auch mit Kali- oder Natronlösung annähernd bestimmt.

Champagnerfabrikation.

Allgemeines. Wirthschaftliches. Der französische Schaumwein wird nicht nur in der Champagne, sondern auch in Burgund und in der Gascogne (jährlich 18—24 Mill. Fl.) fabricirt; davon werden $^9/_{11}$ ausgeführt. In Deutschland (Main, Mosel, Rhein, Neckar) gewinnt man in 50 Fabriken etwa 4 Mill. Flaschen (mehr als die Hälfte davon in Preussen) und führt 2 Mill. aus. — **Geschichte.** Der Schaumwein ist vielleicht schon im Alterthume, jedenfalls im XVII. Jahrhundert bekannt gewesen; fabrikmässig wurde er zuerst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts dargestellt.

Erzeugniss. Schaumwein, Champagner.

Eintheilung. Man unterscheidet haufig zwischen 1) Crémant (Druck in den Flaschen: 4 Atmospharen), leicht und am wenigsten Schaumgebend, 2) Mousseux (Druck: 4—4½ Atmosphären), stark und beim Oeffnen der Flasche knallend und 3) Grandmousseux. — Man spricht auch von gewöhnlichem Weine (Sillery mousseux), grossem Weine (grand vin, qualité superieure) und Cabinetweine (Vin royal, impérial, fleur oder qualité exquise). — Leicht rosa gefärbter Champagner enthalt einen besonderen Farbstoff „Fismes" (so genannt nach der Stadt gleichen Namens).

Zusammensetzung: Alkohol 8,84—9,41 Proc., freie Saure 7—7,4 pro mille, Traubenzucker 9,43—7,81 Proc., Extrakt 13—10,43 Proc., Kohlendioxyd 6—7 Vol.-Proc. — Das eigenthümliche Aroma rührt vielleicht von Aethylkohlensäureäther her. — 5 Proc Zucker machen den Champagner schon süss, mehr als 10 Proc. sind unangenehm. — Der Druck in den Flaschen betragt 4 bis 5½ Atmosphare. Der Knall (beim Oeffnen der Flasche) und das Perlen (in den Gläsern) werden durch die Menge von vorhandenen Kohlendioxyd be-

dingt. Der Knall ist um so grösser, je geringer das Lösungsvermögen, das Perlen um so stärker, je grösser dasselbe bei dem betreffenden Weine ist.

Rohstoff. Gewöhnlicher Wein und Zucker; der letztere meist in Form des „Liqueurs" (s. u.). Man wählt jetzt vielfach süsse, blaue Trauben (am Rhein den Frühburgunder von Ingelheim, von der Mosel, vom Main und von der Nahe, aus Würtemberg und Baden), presst rasch ab, damit kein Farbstoff in Lösung gehe, lässt absetzen und langsam, unter Zusatz von (1 Proc.) Cognac, um Alkoholgehalt und Lösungsvermögen für Kohlendioxyd zu erhöhen und die Gährung zu verlangsamen, gähren, zieht zur Beseitigung des Absatzes wiederholt auf Fässer und schönt mit Hausenblase. — Die geeignetste Zusammensetzung des Weines im Augenblicke des Abziehens auf die Flasche ist: 16—18 g Zucker, 11—12 Vol.-Proc. Alkohol und soviel freie Säure als 3—5 g Schwefelsäure entspricht. Man stellt durch Vermischen (Verstechen, Coupiren) eine dementsprechende Mischung (Cuvée) dar.

Die Flaschen zur Schaumweinfabrikation müssen besonders gut sein. 100 Stück kosten 20 *M*. (1000 Stück Korke 64—80 *M*). Der Bruch an Flaschen beträgt 6—8 Proc. (er betrug früher 20 Proc.). Eine Verminderung des „Bruches" ist neuerdings durch Anwendung besserer Flaschen und genaue Innehaltung eines bestimmten Zuckerzusatzes herbeigeführt.

Fabrikation. In fast ausgegohrenem Weine wird eine zweite Gährung erzeugt und das dabei entwickelte Kohlendioxyd soviel wie möglich in dem Weine (in den Flaschen) festgehalten. Man zieht den zu verwendenden Wein auf Flaschen, die einen Druck von 6 Atmosphären aushalten, setzt dann Zucker in Form von sog. Liqueur zu und bindet die Flaschen zu. Der Liqueur besteht aus etwa gleichen Theilen ganz reinen Zuckers (reinster, weisser Kandis) und Wein. Man nimmt auch wohl Glycerin und Wein mit Zusatz von $^1/_{17}$ des Gemisches Cognac oder von Portwein, Madeira, Muscatelleressenz, Kirschwasser u. s. w. und vermischt mit Wasser, Weinsäure-, Alaun-, Tanninlösung (mit der letzteren, um den bei der Gährung sich bildenden Absatz (s. u.) pulverförmig zu machen). Der Liqueur wird mit Hausenblase geschönt. — Die Temperatur im Lagerraum der Schaumweinfabrikation ist etwas höher als bei der Bereitung von gewöhnlichem Weine (24° C.). Der Absatz, der sich bei dieser zweiten Gährung bildet, wird durch allmähliches, immer stärkeres Neigen der Flaschen (zuletzt stehen dieselben senkrecht) im Halse, am Korke angesammelt. Man rüttelt die Flaschen zu diesem Zweck 14 Tage lang täglich und entfernt den Absatz rechtzeitig durch geschicktes Oeffnen der Flasche (ausspritzen, degorgiren), die Flasche wird darauf wieder mit etwas Liqueur gefüllt (dosiren). Der durch diese Handhabungen bedingte Verlust an Wein beträgt 25—33 Proc. Die Flaschen werden $1^1/_2$—$1^3/_4$ Jahre lang liegend (häufig mit hydraulischem Verschluss) aufbewahrt. Dann ist der Wein geniessbar.

Das Verfahren der **Schaumweinbereitung** in den [illegible]schen **Fabriken** beschreibt Nessler*) etwa folgendermassen. Unter den deutschen Schaumweinen sind zwei Sorten zu unterscheiden, die eine wird nach der **französischen Methode** vorzugsweise aus blauen Trauben dargestellt, zu der anderen, zu den sog. **moussirenden Rheinweinen**, verwendet man Rhein- oder Moselweine, letztere zeichnen sich durch das diesen Weinen eigene Bouquet aus. Die ersteren werden vorzugsweise in Bayern, Württemberg und Baden, die letzteren im Rheingau und an der Mosel fabricirt. — Bei schwarzen Trauben muss das Keltern rasch nach dem Zerstampfen der Trauben vorgenommen werden, wenn man einen weissen Wein haben will. Während eine Reihe von Fabrikanten dem Most, je nach der Beschaffenheit desselben grössere oder kleinere Mengen Zucker zusetzen und die Gährung durch eine Temperatur von 15—18° beschleunigen lassen andere den Most in kühlen Kellern vorgähren und setzen statt Zucker Weingeist oder Cognac zu. Durch diese Zusätze wird der Alkoholgehalt erhöht, was dazu beiträgt, das Zähwerden des Weines und andere Krankheiten abzuhalten. Der Zusatz von Zucker dürfte den Vortheil haben, die Bildung von mehr Hefe zu veranlassen, also mehr Stoffe zu entfernen, welche nachher schädlich wirken können. Nachdem diese Gährung beendet ist, wird der Wein in ein eingebranntes Fass abgelassen, mit Hausenblase geschönt und nach 4—6wöchentlichem Liegen abermals abgelassen und geschönt; dann nach abermaligem Lagern auf Flaschen gezogen. Da dieser junge Wein nicht genug Zucker enthält, um die erforderliche Menge Kohlendioxyd zu erzeugen, so wird jetzt der Liqueur (Zucker, Weingeist und Wasser) zugesetzt. Die Zusätze zum Liqueur sind Fabrikgeheimniss und in jeder Fabrik verschieden. Das Ausspritzen [illegible] geschieht wie oben beschrieben. Nicht selten wird es nöthig, dem Weine mit dem letzten Liqueur etwas Säure zuzufügen. Wird hierzu Weinsäure verwendet, so kommt es vor, dass der Wein in den Flaschen trübe wird, weil in ihm gewöhnlich ausser dem an Weinsäure gebundenen noch in Form anderer Salze Kalium vorhanden ist, welches durch Zusatz von Weinsäure als Weinstein abgeschieden wird. Man muss daher entweder eine andere Säure (Aepfel- oder Citronensäure) anwenden, oder die kleine Menge Kalium aus dem ursprünglichen Weine durch Zusatz von etwas Natriumtartrat entfernen.

Auch *künstliche Schaumweine* werden durch Imprägnirung der Rhein- und Moselweine mit Kohlendioxyd fabricirt, kommen den natürlichen aber an Güte nicht gleich.

Aufsicht s. bei „Wein".

Anhang. Fruchtwein und Meth.**)

Man fabricirt Wein aus **Orangen, Ananas, Feigen, Johannis-, Stachel-, Heidel-** und **Erdbeeren**, aus

*) Hofmanns Ber. üb. d. Entw. d. chem. Industrie.

**) Im Auszug aus Nessler's Artikel in Hofmann's Ber. über d. Entwickelung d. chem. Ind.

Aepfeln, Birnen und aus Zuckerrohr. In manchen Gegenden stellt man auch durch Vergähren des im Frühjahr gesammelten Saftes der Birke und des Ahorns weinartige Getränke dar. — Aepfel und Birnen werden in grosser Menge auf Obstwein verarbeitet, da sie aber gewöhnlich nur 7 bis 9 Proc. Zucker enthalten, welche bei der Gährung nur $3^1/_2$ bis 5 Vol. Proc. Weingeist liefern und weil dieser Weingeistgehalt zu niedrig ist, um die Haltbarkeit des Obstweines zu sichern, um so mehr als bei der Vergährung von wenig Zucker wenig Hefe ausgeschieden wurde, also viel stickstoffhaltige Substanzen zurückbleiben, so setzt man entweder vor der Gährung Zucker oder während derselben Weingeist zu. Im ersteren Falle werden durch stärkere Hefebildung mehr stickstoffhaltige Bestandtheile ausgeschieden und es bilden sich bei der Gährung mehr Stoffe, welche den Wohlgeschmack des Getränkes erhöhen. Ein Zusatz von 2 k Zucker zu einem hl Most erhöht den Weingeistgehalt um 1 Proc. Sehr erwünscht ist beim Obstwein ein gewisser Gehalt an Kohlendioxyd, um das Getränk erfrischender zu machen. Da nun durch das Ablassen ein Theil der Kohlensäure verloren geht, so hat sich in den meisten Obstweingegenden die Ansicht verbreitet, dass man den Wein nicht von der Hefe ablassen dürfe. Geschieht dies aber nicht, so ist der Wein noch leichter dem Verderben ausgesetzt (die Hefe zersetzt sich ja selbst im Traubenwein der 8 bis 10 Proc. Weingeist enthält). Man kann die Hefe leicht entfernen und danach die Kohlensäure dem Wein erhalten, wenn man den Wein bald nach der Hauptgährung von der Hefe ablässt.

In England werden Johannis- und Stachelbeeren in grosser Menge auf Wein verarbeitet. Sie enthalten an sich zu wenig Zucker und zu viel Säure, man vermischt daher 1 Th. Saft gewöhnlich mit 3 Th. Zuckerwasser (von etwa 30 Proc. Zucker).

Bier.

Allgemeines. Wirthschaftliches. Durch den gesteigerten Verbrauch des Bieres ist die Brauerei in den letzten Jahren aus dem Stadium des empirischen Gewerbes herausgetreten und auf dem besten Wege, zu einer ihrer Zwecke klar bewussten Wissenschaft, der Zymotechnik, heranzuwachsen. (Es giebt in neuerer Zeit eigne Brauereischulen, z. B. in Weihenstephan, Worms, Augsburg u. s. w.). Besonders hat der bauliche und mechanische Theil der Bierbrauerei ausserordentliche Fortschritte, theils in der Errichtung zweckmässiger Malz-, Gähr- und Lagerkeller, theils in der Anwendung der Dampfkraft und der Anlage zweckentsprechen-

der Malzdarren, Brau- und Kühlvorrichtungen gemacht; dagegen entwickelt sich der chemisch-physiologische Theil etwas langsamer. In Oesterreich hat sich die Bierbrauerei fast durch die Energie eines einzelnen Mannes (Anton Dreher) zu hoher Blüthe entwickelt, ein Beweis, wie grosse Bedeutung auch der einzelne als Missionar in der Volkswirthschaftspolitik eines Landes haben kann.

Auch das Bier ist von jeher zu *Staatshaushaltszwecken* ins Auge gefasst worden. Es sind verschiedene Methoden der Besteuerung in Anwendung gekommen. So wird in England der Rohstoff, Malz und Hopfen, besteuert. Durch mechanische Fortschritte, durch selbstthätige Malzschrotmessapparate ist die Kontrole sowohl für den erhebenden Staat wie auch für den Besteuerten sehr erleichtert. In Belgien und Holland ist der Umfang des Maischraumes für die Höhe der Steuer maassgebend. Diese Steuermethode veranlasst den Brauer zur schnellen Maische und dadurch zur Unwirthschaftlichkeit. In Frankreich und Oesterreich ist die Grösse der Kessel und Pfannen entscheidend. In den Vereinigten Staaten von Amerika herrscht die Fabrikatsteuer: das Bier darf nicht eher zum Konsum abgegeben werden, bis das Fass mit der Biersteuermarke versehen ist. Für das deutsche Reich ist noch keine gemeinsame Brausteuer zu Stande gekommen. Darin liegt für den Verkehr der einzelnen Länder ein Hinderniss. Es sind jedoch die deutschen Staaten mit alleiniger Ausnahme von Bayern, Würtemberg, Baden und Elsass-Lothringen, welche sich vorbehalten haben, die Brausteuer für eigne Rechnung und nach eignem System zu erheben, zu einer Brausteuergemeinschaft zusammengetreten, deren Grundsatz ist: Feststellung der Steuer vom Braumaterial bei der Einmaischung (die meisten kleineren Brauereien sind in der Steuer festgesetzt). In Bayern knüpft sich die Steuer an die Vermahlung des gebrauchten Getreides. — Auch die zum Brauen (in geringem Umfange) verwandten Malzsurrogate: Reis, grüne Stärke, Stärkemehl, Stärkegummi, Stärkezucker u. s. w. sind im deutschen Reiche besteuert. — Die Ungleichheit der Besteuerung in den verschiedenen Theilen des Reiches wird durch eine Uebergangsabgabe ausgeglichen. Einer gemeinsamen Besteuerung steht der Umstand entgegen, dass in Bayern der Malzaufschlag einen sehr bedeutenden Procent-

theil der Gesammteinnahme des Staates ausmacht, weshalb bei Aenderung der Steuer eine Unordnung in den gesammten Staatshaushalt kommen würde.

Die *Bierproduktion* vertheilte sich 1873 auf die verschiedenen Länder an Hectolitern etwa wie folgt: in Grossbrittannien 50 Mill., in Deutschland $38^1/_2$ Mill., in Oesterreich $12^1/_3$ Mill., in Belgien $9^1/_3$ Mill., in Frankreich 7 Mill., in den Niederlanden $1^1/_3$ Mill., in Russland $1^1/_4$, Mill., in Schweden $^1/_2$ Mill., in Norwegen $^1/_4$ Mill. Also im Ganzen 6000 Millionen l. (durchschnittlich pro Kopf der Bevölkerung 30 l). — Im Jahre 1876 gab es im deutschen Reich 13 376 Brauereien, in denen 407 942 t Gerstenmalz und 15 912,8 t Weizenmalz zu 39 240 485 hl Bier verarbeitet würden. — Die Zahl der Brauereien hat sich verringert, jedoch haben die einzelnen an Grösse bedeutend zugenommen.

Die *Bierproduktion und ihre Verhältnisse zum Brausteuerertrage in den verschiedenen Ländern* veranschaulicht folgendes, von F. Anton (f. d. Jahr 1876) entworfene Bild. Das äussere Viereck zeigt die Produktion (in hl), das innere den Steuerertrag (in ℳ).

Norwegen



250 000 hl
474 000 ℳ

Schweden



533 000 hl
0 ℳ

Rheinbaiern



600 000 hl
0 ℳ

Dänemark



800 000 hl
0 ℳ

Elsass-Lothringen



839 000 hl
1 958 000 ℳ

Baden



1 141 000 hl
2 376 000 ℳ

Russland



1 200 000 hl
3 900 000 ℳ

Niederlande



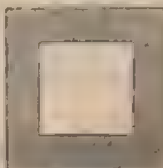
1 356 000 hl
1 231 000 ℳ

Würtemberg



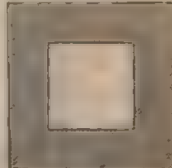
3 995 000 hl
5 793 000 ℳ

Frankreich



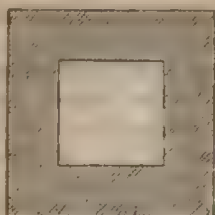
7 000 000 hl
15 400 000 ℳ

Belgien



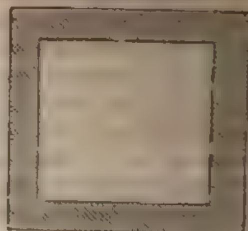
7 854 000 hl
12 595 000 ℳ

Baiern (rechtsrheinisch)



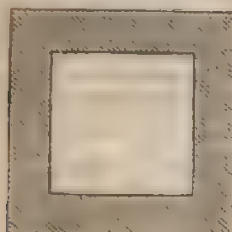
12 075 000 hl 30 053 000 ℳ

Oesterreich-Ungarn



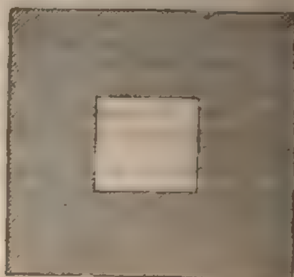
13 [illegible] 000 hl 48 122 000 ℳ

Vereinigte Staaten von Nordamerika



14 387 000 hl 38 364 000 ℳ

Deutsche Brausteuergemeinschaft



30 984 000 hl 17 101 000 ℳ

Grossbritannien



46 000 000 hl 158 100 000 ℳ

Bierverbrauch (in Litern pro Kopf und Jahr) Russland 14, Frankreich 19.5, Nordamerika 26, Oesterreich-Ungarn 34,5, Preussen 39,5, Baden 56, Sachsen 60,5, Würtemberg 154,0, Bayern 219,0. Der Bierverbrauch ist in den letzten Jahrzehnten besonders in Norddeutschland ganz bedeutend gestiegen. Diese Thatsache zeugt einerseits für das Steigen des Wohlstandes, andererseits ist sie auch in sittlicher Beziehung sehr erfreulich, weil durch den gesteigerten Biergenuss der viel schädlichere Branntwein mehr und mehr verdrängt wird.

Ausfuhr. Bier wird exportirt aus Grossbrittannien, Deutschland und Oesterreich. Die Ausfuhr aus Deutschland ist seit 1856 um das achtfache gestiegen. Sie lässt sich schwer in Zahlen wiedergeben, weil in den Zolllisten Bier mit anderen gebrannten geistigen Flüssigkeiten zusammengeworfen zu sein pflegt

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Bier, d. h. ein noch in Gährung befindlicher, mit Hopfen gekochter Malzauszug. — Der ausgedehnte und fortwährend noch zunehmende Verbrauch des Bieres ist dadurch bedingt, dass dasselbe gleichzeitig erfrischt (Kohlensäuregehalt), berauscht (Alkohol), sättigt (Extraktgehalt) und ein angenehmes Aroma (Hopfen) besitzt. Dasjenige Bier ist das geschätzteste, welches neben einem angemessenen Gehalte von Alkohol ein „natürliches" Aroma und bei vollkommener Klarheit, feurigem Glanze und hinreichendem Schäumen und Schaumhalten genügende „Vollmundigkeit" und einen erfrischenden, weinartigen, süsslich bitteren Geschmack besitzt.

Beschaffenheit, Zusammensetzung u. s. w. Man unterscheidet zwischen dem Gehalt des Bieres, d. h. der Summe der in einer bestimmten Menge enthaltenen Bestandtheile (mit Ausnahme des Wassers) und seiner Güte, d. h. den die Befriedigung des Gaumens bedingenden Eigenschaften. Zusammensetzung: Wasser, Aethylalkohol, Zucker (Maltose), Dextrin (Malzgummi), Glycerin, Bernsteinsäure, Milchsäure, Eiweisskörper, harzartige Körper und Fett, Bitterstoffe, Salze (insbesondere phosphorsaure Alkalien). Das Verhältniss dieser Bestandtheile zu einander ist je nach Art der Fabrikation, des Landes, Ortes u. s. w. verschieden.

Alkohol- und Extraktgehalt einiger Biere.

	Alkoholgehalt.	Extraktgehalt.
Bairisches Jungbier	2,9 - 3,5	5—6
„ Lagerbier	(3,1—3,9)	4—6
Münchener Bock (Salvator-Bier)	4,3—4,8	8,0 9,4
Wiener Lagerbier	2,7—4,4	4—8
Pilsener Bier	3,4—4,6	4,8—5,7

	Alkoholgehalt.	Extraktgehalt.
Brüsseler Lagerbier	5,5	3,4
Culmbacher	4,2	4,6
Erlanger	3,8	4,6
Porter	5,4—6,0	6,0—6,8
Ale	5,9—8,5	10,9—19,3
Mumme	2,4	39,0—45,0

Ein Bier, welches keine oder nur sehr wenig Kohlensäure enthält und daher nicht mehr in Gährung begriffen ist, heisst „abgestanden". — Ein an Alkohol reiches Bier heisst „stark" oder „geistig", „weinig", ein daran armes „schwach", „dünn". Gewöhnliches Bier enthält 2—3 Proc., englisches Bier (Porter, Ale) 5—8 Proc., bayrisches Bier 3—5 Proc. Alkohol. — Reichthum an Extrakt (d. Summe aller bei Kochhitze nicht flüchtigen Bestandtheile) macht das Bier „schwer" (extrakt- und alkoholreich), „rund", „vollmundig", „substanziös"; Gegensatz dazu: „trocken", „dünn", „arm", „mager". Bei einem Gehalte von 14—16 Proc. Extrakt nennt man es „schwer" (Bock- oder Doppelbier), bei einem solchen von 11—13 Proc. „mittelstark", von 9—10 Proc. „leicht", von 6—9 Proc. „dünn". — Stark „gehopfte" Biere heissen Bitterbier, schwach gehopfte Süssbier. — Weissbier, in der Regel aus Gerstenmalz mit Zusatz von Weizenmalz erhalten, ist aus schwach, Braunbier aus stark gedarrtem Malze hergestellt. Je heller das Bier, je weniger also das Malz gedarrt ist, um so feiner soll das Aroma sein. — Die englischen Biere sind die stärksten, und besitzen einen bedeutenden Hopfengehalt. — Berliner Weissbier ist wenig substanziös, schwach alkoholisch, aber stark moussirend.

Der Unterschied zwischen Winter-, Schenk- oder Jungbier einerseits und Sommer- oder Lagerbier andererseits beruht darauf, dass letzteres, für einen der Fabrikation fernerliegenden Zeitraum (Sommer) und daher haltbarer gebraut, dass ersteres auf baldigen Konsum berechnet ist.

Nebenerzeugniss (bezw. Abfall). Die Trebern oder der „Seih", d. h. Malz-Rückstände, von denen die Würze (s. u.) abgezogen wurde: sie bestehen wesentlich aus Hülsen und enthalten getrocknet ungefähr 60—66 Proc. Kohlenhydrate, 22—25 Proc. Eiweisskörper, 5—7 Proc. Fett, 3—4 Proc. Asche und werden als Viehfutter benutzt. — Noch werthvoller in dieser Beziehung sind die Malzkeime (im trocknen Zustande über 23—30 Proc. Proteinkörper), welche beim Trennen der Malzkörner von den Keimen zurückbleiben. — Die Hopfenabfälle werden in neuerer Zeit von Pappenfabriken angekauft. — Die Hefe dient, soweit sie nicht beim Brauprocesse selbst (s. u.) benutzt wird (namentlich früher vor Einführung der Presshefe) im Haushalte u. s. w.

Rohstoff. Die Bierbrauerei braucht 1) Stärkemehl liefernde Stoffe, 2) Mittel, welche Stärkemehl in Zucker

überführen, 3) Hopfen, 4) Hefe, 5) Wasser. Zum theilweisen Ersatze des Stärkemehles werden gegenwärtig auch Stärkezucker oder Rohrzucker (England) und Glycerin in der Brauerei angewandt (s. u.).

1) *Stärkemehl liefernde Materialien.* Als solche verwendet man allgemein hauptsächlich die Cerealien; in Nordamerika und Mexiko vorzugsweise Mais, in Deutschland ausschliesslich Gerste, und zwar darum, weil sich in dieser (durch das Malzen) reichlicher, als in irgend einer anderen Kornart gleich verzuckernde Substanz (Diastase s. u.) erzeugen lässt. Von den verschiedenen Arten Gerste ist die grosse zweizeilige Sommergerste (Hordeum distichon) die beste. Dieselbe muss überall, auch an den Enden, eine leichtgelbe Farbe zeigen, trocken, mehlig, locker und dünnschalig sein. Sie darf keinen dumpfigen Geruch besitzen und muss frei sein von gebrochenen Körnern und fremden Beimengungen (Raden oder Rahlen, Wicken) und gleichmässig keimen. Gerste, welche 2 bis 3 Jahre alt ist, wird möglichst vermieden, weil in dieser die Keimkraft gelitten hat. Zusammensetzung der Gerstentrockensubstanz (d. h. von bei 110° C. bis zur Konstanz getrocknetem Gerstenschrot) nach Lermer. Stärkemehl 63,4 Proc., Proteinoide 16,3 Proc., Dextrin 6,6 Proc., fettes Oel 3,1 Proc., Cellulose 7,1 Proc., Asche 2,4 Proc., (fehlt an 100 Proc. 1,1 Proc.)

Da die gemalzte Gerste mehr Diastase besitzt, als zur Verzuckerung des in ihr enthaltenen Stärkemehls erforderlich ist, so setzt man derselben häufig billigeres Stärkemehl zu. (Rohfruchtbrauerei). Andere Getreidearten, z. B. Weizen, sind nicht sehr geeignet, weil der Gewinn, den man durch Umgehung des Malzens erzielt, durch grössere Vorbereitungskosten (feineres mit Verlust verknüpftes Schroten) aufgewogen wird und weil sich in den Hülsen der Körner ein bitterer Extraktivstoff befindet, welcher vor der Verwendung durch ein Laugeverfahren beseitigt werden muss. Man ersetzt die Gerste daher theilweise (bis zu 40 Proc.) durch: Kartoffel-Stärkemehl (jaselbst Kartoffeln), Reismehl, Mais, Stärkezucker. [Nach Balling liefern 100 Th. Gerstendarrmalz 440 Th. einer Würze von 12 Proc., 100 Th. Stärkemehl (lufttrocken) geben 660 Th. einer Würze von 12 Proc., 100 Th. Zucker entsprechen 178 Th. Stärkemehl. Nach Versuchen in Weihenstephan ersetzen 100 Gewichtthl. käufl. Stärkezuckers nur 165,3 Gewichtthl. Darrmalz. Die daraus gewonnenen Biere besassen feinen Geschmack, mit ihrer Darstellung war aber ein Uebelstand, die Entartung der Hefe, verbunden.]

2) *Mittel, welche Stärkemehl in Zucker überführen.* Man benutzt nur Diastase (s. allgem. Th. d. Abschn.) und erzeugt diese durch Keimenlassen der Gerste (s. d.).

3) *Hopfen.* Darunter versteht man die weiblichen, unbefruchteten Blüthen-Dolden (bot. Kätzchen oder Zäpfchen) von Humulus Lupulus.

Geschichtliches. Die ersten Nachrichten vom Hopfenbau datiren aus dem 9. und 10. Jahrhundert. Früher wurde nur wild wachsender Hopfen verwandt. Auch jetzt benutzt man noch hie und da solchen (in Croatien wachsenden). Im 14. Jahrhundert baute man allgemein in Deutschland Hopfen an.

Bestandtheile. Der wirksame Bestandtheil des Hopfens (Lupulin) ist hauptsächlich in den kleinen, goldgelben, klebrigen Kügelchen (Drüsen, 0,16 mm Durchmesser) dem Hopfenmehl enthalten, die sich unter und auf dem Grunde der dachziegelig übereinander liegenden Bracteen der Dolde befinden. Aubry fand darin 82,5 Proc. harzartige Körper (ätherischen Extrakt), 7,5 Proc. durch Ammoniak ausziehbare Bestandtheile, 6,0 Proc. Hüllen, 4,0 Proc. Asche, Sand u. s. w. — Den aromatischen Geruch und Geschmack des Hopfens liefert ein mit Wasserdampfen destillirbares ätherisches Oel (Hopfenöl), welches in gutem Hopfen 0,2—0,8 Proc. beträgt. Es besteht nach Personne aus einem Kohlenwasserstoffe (C_5H_8) und aus Valerol $(C_{12}H_{10}O_2)$. Weil das Valerol sich zu Valeriansäure oxydirt, haftet dem alten Hopfen der eigenthümliche Geruch dieser letzteren an. Ferner enthält der Hopfen (etwa 15 Proc.) eines durch Alkohol extrahirbaren, in Wasser schwer löslichen Harzes (Hopfenharz), welches die in der Bierfabrikation vom Hopfen hauptsächlich gewünschten Eigenschaften, namentlich den bitteren Geschmack besitzt. Hopfenbitter (Hopfenbittersäure 5—7 Proc.) unterscheidet sich vom Hopfenharz u. a. durch die Fähigkeit zu krystallisiren. Es bildet grosse, weisse, an der Luft leicht verharzende, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol lösliche Krystalle. Die Gerbsäure, 2—8 Proc. betragend, ist wichtig als Klar- und Konservirmittel. — Der Reichthum des Hopfens an wirksamen Stoffen ist verschieden nach Bodenverhältnissen, Klima, Kultur u. s. w. Der in Belgien gewonnene enthält davon 18 Proc., der in Nordamerika 17 Proc., der in Frankreich 12 Proc., der in England 10 Proc. Berühmt ist der in Böhmen (Saaz, Auscha, Dauba), Bayern (Spalt, Altdorf, Hersbruck, Zeugrund, Holledau, Kinding), Baden (Schwetzingen), England (Kent und Nottingham, Sussex), Elsass, Württemberg u. s. w. gewachsene Hopfen.

Beschaffenheit. Der Hopfen muss frisch, hellröthlich oder grünlich gelb, harzig, klebrig sein, das Hopfenmehl schwefelgelb (nicht braun), von angenehmem, starkem Geruche. Bei altem Hopfen fallen die Samenkörner, wenn man die Dolde zerreisst, ab, bei frischem nicht. Guter Hopfen soll ganz kleine Samenkörner enthalten, grosse Körner sind nur in weniger feinen Sorten zu finden. — Wesentlich für die Gewinnung eines guten Hopfen ist es, nicht bei nassem Wetter und nicht unreif zu ernten.

Aufbewahrung. Da der Hopfen leicht schimmelt (wodurch sein Aroma leidet), so wird der für das nächste Jahr aufzubewahrende, durch Schwefeln (Behandeln mit Schwefeldioxyd), rasches Trocknen auf der s. g. Hopfendarre bei 40°, und möglichst dichtes Verpacken in Säcken (besonders durch hydraulisches Pressen) und Einpacken in Zink-

kisten konservirt. Man verwahrt die Kisten bei möglichst niedriger Temperatur. — Das Schwefeln des Hopfens bewirkt nach Lintner, dass der Hopfen sein Vegetationswasser leichter verliert, d. h. dass sein Wasserbindungsvermögen ein anderes wird. Zugleich verbindet sich das Schwefeldioxyd mit gewissen, leicht zersetzlichen Bestandtheilen des Hopfens und verhindert dadurch, dass diese Stoffe leicht Zersetzung erleiden. Die chemische Verbindung zwischen den fäulnissfähigen Bestandtheilen des Hopfens und dem Schwefeldioxyd ist übrigens eine ziemlich schwache, sie kann durch siedendes Wasser u. s. w. wieder aufgehoben werden. Unterscheidung von frischem und geschwefeltem Hopfen s. u. „Aufsicht."

Hopfenextrakte haben sich, wiewohl öconomisch von grosser Wichtigkeit (da sie einen Ausgleich von guten und schlechten Ernten ermöglichen) bis zu neuester Zeit in der Praxis noch nicht einzuführen vermocht. — Mit Griesmayr'schem Hopfenextrakte sind in der Brauerei zu Weihenstephan erfolgreiche Versuche gemacht. Die Darstellung desselben ist Geheimniss. — — Breithaupt conservirt Hopfen durch Entölen desselben. Das getrennt aufbewahrte Oel zersetzt sich nicht so leicht und wird beim Gebrauche des Hopfens wieder im ursprünglichen Verhältniss zugegeben werden.

Als Surrogate des Hopfens sollen unerlaubterweise [gegenwärtig jedenfalls nur noch sehr vereinzelt] auch andere, Bitterstoffe enthaltende Pflanzen (Wermuth, Quassia, Bitterklee, Herbstzeitlose u. s. w.) angewendet werden.

4) *Hefe* (s. allgem. Th. d. Abschn.). Diese wird stets im Betriebe selbst neu erzeugt. Sie muss eine consistente, schaumige Masse, von gelblich-weisser, nicht bräunlicher Farbe sein (letztere würde von abgestorbenen Zellen herrühren) und einen angenehm reinen Geruch besitzen, sie ist ein Gemisch von Pilzen, mit vorherrschend Saccharomyces cerevisiae. — Pasteur behauptet, dass die leichte Verderblichkeit des Bieres allein von der Anwendung unreiner Hefe herrühre, da diese Krankheitsfermente enthalte.

5) *Wasser.* Dasselbe muss rein, klar, geruchlos, weich oder doch nicht zu hart sein. Enthält es viel organische Stoffe, so ist es nicht zum Weichen der Gerste (s. u.) geeignet, da es leicht Schimmelbildungen hervorruft; zu hartes Wasser verlangsamt den Weichprocess, gypshaltiges Wasser befördert die Klärung der Würze.

Fabrikation. Uebersicht und **Theorie.** Durch Keimenlassen von Gerste wird 1) Malz dargestellt (*Mälzen*), welches 0,1—0,2 Proc. jener Substanz (Diastase, *Maltin*) enthält, die beim nachherigen Maischprocesse die Verwandlung der Stärke in Zucker bewirkt. Ausführliches darüber s. allgem. Th. d. Abschn. Das Malz ist für den Brauprocess geeignet, wenn es recht mürbe, nicht hart und glasig beim Durchbrechen erscheint und der Blattkeim womöglich 3/4 der Länge des Kornes er-

reicht hat. — Zusammensetzung der Gerste. a) vor der Keimung. Stärkemehl 72,7, Cellulose 5,5, Zucker 2,4, Dextrin 3,5, Glut. und Mucin 10,8, Eiweiss 1,4, b) nach der Keimung. Stärkemehl 65,: Cellulose 5,6, Zucker 5,1, Dextrin 7,9, Glutin 7,6, Eiweiss 2,7 [Es hat demnach schon eine theilweise Verzuckerung des Stärkemehls stattgefunden.] — Fleck hat (ohne Erfolg) vorgeschlagen, das Malz in der Weise darzustellen, dass man es mit einer einprocentigen Schwefelsäure (auf 50 Th. Gerste 30 Th.) eine halbe Stunde im Wasserbade auf 40° erwärme. Der Verlust an Stärke, bezw. Zucker sollte darum geringer sein als beim gewöhnlichen Verfahren, weil keine Keime entstanden; man würde aber die Phosphorsäure verlieren, welche bei der Bierfabrikation nicht zu entbehren ist.

Das Malz wird nun getrocknet und mehr oder weniger stark geröstet (gedarrt). Bei diesem Vorgange verwandelt sich ein Theil des Stärkemehls in Dextrin und Maltose, die Eiweisskörper (Diastase) werden zum Theil verändert und unlöslich, je nachdem die Temperatur und der austrocknende die Darre durchziehende Luftstrom regulirt werden. Lichtes Malz wird unter 60° C, dunkles unter 90—95° C „abgedarrt". Gleichzeitig schafft man hiedurch das Röstaroma und das Malz gewinnt Eigenschaften, die das Bier nachher substanziös und haltbar machen. Weiter werden dadurch die Keime, welche dem Biere einen unangenehmen Beigeschmack ertheilen würden, leichter entfernbar gemacht. Das Aroma und sonstige wesentliche Eigenschaften des Malzes werden durch die verschiedene Art der Behandlung auf der Darre bestimmt. Wärmt man langsam an und erhält längere Zeit eine niedrige Temperatur, so tritt bei der späteren Temperatursteigerung keine Röstung ein, das Malz bleibt licht und die Würze aus solchem Malze wird eiweissreicher. Steigert man dagegen die Temperatur rascher so tritt unter dem Einfluss der Feuchtigkeit und der höheren Temperatur die Bildung von Röstproducten ein (Röstmalz), gleichzeitig ist aber mehr Eiweiss unlöslich geworden.

Kennzeichen eines guten Darrmalzes: Es ist vollbauchig, sinkt im Wasser nicht unter, besitzt einen angenehmen Geruch, läuft beim Angreifen wie trockne Gerste durch die Finger, kracht beim Zerbeissen wie Weissbrodrinde, besitzt einen mehlig-weissen Inhalt; es darf beim Aufbewahren nicht erhärten; bei zu langem Liegen büsst es das Aroma ein. Ausbeute: 100 Th. getr. Gerste geben 83—86 Th. Darrmalz und 4—5 Th. Wurzelkeime.

2) Das Malz wird zerkleinert; durch Behandlung des Malzschrotes mit Wasser bei 60—65° C oder durch allmähliches Erwärmen löst man das Stärkemehl vollständig auf und führt es in Maltose und Dextrin über. Das Malz wird dabei gleichzeitig extrahirt (Maischen). — Wird die Temperatur gesteigert (über 75° C), so verliert die Dias-

tase ihre Wirkung, das Eiweiss der Maische gerinnt und scheidet sich als Gerinnsel ab. Durch Kochen wird das noch vorhandene Stärkemehl vollkommener aufgeschlossen, die freie Säure der Würze wirkt in der Hitze lösend auf die Kleber-Proteinstoffe, dabei färbt sich die Würze dunkler und nimmt etwas an Concentration zu.

Man unterscheidet nach der verschiedenen Art des Maischens zwischen dem Infusions- oder Aufgussverfahren (gebräuchlich in England, Frankreich, theilweise in Deutschland), bei welchem mit heissem Wasser gemaischt wird und dem Decoctions- oder Kochverfahren (Bayern, jetzt auch meist in Norddeutschland), bei welchem man die Temperatursteigerung der Maische dadurch bewirkt, dass Theile derselben wiederholt gekocht und zur Hauptmenge wieder zurückgegeben werden. Das erstere Verfahren verbindet mit dem Vortheil einer vollkommenen Verzuckerung die Gefahr der Milchsäurebildung und ist daher für die Darstellung von Lagerbier wenig geeignet. Das Decoctionsverfahren ist wohl das an Arbeit und Brennmaterial theurere, auch tritt keine so vollständige Verzuckerung ein, aber es verbürgt (vielleicht in Folge der Zerstörung der Eiweisskörper) eine grössere Haltbarkeit des Bieres. Das in grösserer Menge gebildete Dextrin hält nachher im Biere Kohlensäure zurück und bewirkt einen milden Geschmack. Daher findet dies Verfahren immer allgemeinere Aufnahme. — Die Menge des beim Maischen angewandten Wassers bedingt die Concentration der Würze und damit den nachherigen Alkohol- und Dextringehalt des Bieres, dieselbe wird durch das Saccharometer controlirt, 1 Proc. Zucker giebt $\frac{1}{2}$ Proc. Alkohol. Soll z. B. das Bier 5 Proc. Alkohol und 7 Proc. Malzextract haben, so muss die Würze $2 \times 5 + 7$ Proc. Saccharometer zeigen.

Die klar abgezogene Würze trübt sich beim Erkalten durch Ausscheidung eiweissartiger Stoffe, sie reagirt deutlich sauer, schmeckt angenehm süss, klebrig und zeigt keine oder doch nur schwache Stärkereaction. Sie enthält Maltose, Dextrin, Eiweissstoffe, Fett, freie Säuren, Kalium- und Magnesiumphosphat, Calciumsalze, Kieselsäure, Schwefelsäure.

Man kocht sie jetzt 3) mit Hopfen (*Kochen*). Auf 100 Th. Malz werden $1\frac{1}{2}$—2 Th. Hopfen für Schankbier, 2—3 Th. für Lagerbier genommen; bei Anwendung von Surrogaten für Malz bedarf man mehr Hopfen. Beim Kochen werden a) die vorhandenen Eiweisskörper (also auch die Diastase) zum Theil zersetzt, bew. abgeschieden, die Würze erlangt in Folge dessen grössere Haltbarkeit und wird weniger vergährungsfähig. Ferner wird b) der Hopfen extrahirt und der Würze dadurch das eigenthümliche Aroma verliehen; die im

Hopfen enthaltener Gebsäure unterstützt die Abscheidung der Eiweisskörper. Beim Kochen wird e) die Würze concentrirt.

Sie gelangt 4) zur Gährung. — Vorher ist eine Abkühlung auf 12—18° für obergähriges, auf 3—8° für untergähriges Bier erforderlich und zwar muss dieselbe rasch geschehen, da bei einer Temperatur von 25—30° grosse Gefahr zur Bildung von Milchsäure, welche die Gährung stört (s. Gährung) und die Haltbarkeit des Bieres beinträchtigt, vorhanden ist. — Die Gährung bezweckt a) den grösseren Theil des Zuckers in wesentlich Alkohol und Kohlendioxyd zu spalten, b) einen weitern Theil Proteinkörper abzuscheiden (um eine vollständige Vergährung zu verhindern), c) neue Hefe zu erzeugen. Selten (z. B. in Belgien) ist die Gährung eine „Selbstgährung.“ Meist leitet man sie durch Hefe, welche als Nebenproduct von in Gährung befindlicher Würze gewonnen wurde, ein. Für jedes hl Würze von 10—14 Proc. nimmt man 0,4—0,6 l dickbreiige Hefe. Die Gährung darf nicht (s. o.) zu Ende geführt, sie muss daher zu einer langsam verlaufenden gemacht werden. Man unterscheidet auch hier zwischen Ober- und Untergährung. Die Obergährung ist weit bequemer als die Untergährung, sie lässt sich zu jeder Jahreszeit und in jedem Klima ausführen, sie erlaubt einen kleineren Betrieb, man braucht nur kleine Räume und kleine Vorräthe, dagegen werden aber auch die Proteinstoffe weniger vollständig aus der Würze beseitigt, das Bier ist daher leichter dem Verderben (durch Essigsäurebildung) ausgesetzt. Diese Art der Gährung benutzt man daher nur für Bier, welches rasch nach dem „Brau“ getrunken wird. Die Untergährung ist schwieriger und umständlicher, sie erheischt grosse und sehr kühle Räume (Felsenkeller), grosse Sorgfalt und längere Zeit (Lagerbier). Untergährung wird für solche Würzen angewandt, die bei geringem Gehalte an Zucker dennoch ein Bier von grösserer Haltbarkeit liefern sollen (z. B. bei bairischen Bieren). — Die Obergährung wird durch die bei dieser gewonnenen Hefe (Oberhefe), die Untergährung durch Unterhefe eingeleitet.

Im Verlaufe der Gährung unterscheidet man auch hier drei Abschnitte. a) Die erste, stürmische (rasche, wilde) Hauptgährung, welche nur wenige Tage dauert, innerhalb deren die Temperatur steigt und viel Hefe gebildet wird; ihr folgt b) die Nachgährung. Dieselbe dauert bedeutend länger, das Bier klärt sich, wird „blank;“ der dritte Abschnitt c) die s. g. stille Gährung verläuft ohne äussere Erscheinungen.

Ausbeute. Aus 1 hl Malz werden durchschnittlich 1,85—2,13 hl Bier erzeugt.

Ausführung. 1) *Das Malzen* (der schwierigste Theil der Bierfabrikation). Dasselbe wird jetzt vielfach in besonderen Malzfabriken betrieben. Zunächst sortirt man die Gerste, um Körner gleicher Grösse zu erzielen, mittelst besonderer Maschinen (Schwalbe's,

Harter's Sortir-Cylinder). Die gebrauchlichste besteht aus einem Siebcylinder mit hochgelegenem Siebconus; die Zuführung der Gerste geschieht gleichförmig durch die seitliche Mündung eines mit Blechschieber versehenen Kastens. — Darauf werden die Körner in grossen Bottichen, in denen man das Korn unter Wasser setzt (Quellstöcke oder Weichen) mit Feuchtigkeit gesättigt (Weichen der Gerste). Die Bottiche sind aus Holz (in diesem Falle rund) oder aus Steinplatten, Eisenblech, Backsteinen, Schieferplatten (dann viereckige Kästen) gefertigt. 2–3 Stunden nach dem Einweichen und Durchrühren schwimmen die leichten, tauben Körner oben auf; sie werden abgeschöpft und als Viehfutter verwandt. In der kälteren Jahreszeit ist eine Erneuerung des Weichwassers innerhalb 24 Stunden, in der wärmeren innerhalb 12 Stunden und noch öfter erforderlich; bei zu seltener Erneuerung des Wassers erleiden die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Getreides Zersetzung (faulen) und man gewinnt kein gutes Malz. Zu stark geweichte Gerste keimt entweder gar nicht (sie wird schimmelig, ist „ertrunken," „überweicht") oder zu stark, „frech" d. h. man kann das Hervortreten des Blattkeimes nicht verhindern. Dass die Gerste genügend gequollen (Zeitdauer 36 Stunden – 6 Tage), ist daran erkennbar, dass das Korn sich biegen lässt ohne zu brechen, dass es sich leicht beim Drücken mit dem Finger aus der Hülse löst und auf Holz gestrichen einen weissen Strich wie Kreide giebt. Das Volum der Gerste wächst in der Weiche um $^1/_4$. Nach Lermer verlieren 100 Gwth. Gerstentrockensubstanz beim Weichen 1,04 Proc. und enthalten dann 0,34 Proc. Aschenbestandtheile. Im Weichwasser finden sich beträchtliche Mengen von Bernsteinsäure.

Nach dem Ablaufen des Weichwassers bringt man die Gerste auf die Malztennen oder in den Malzkeller, einen gepflasterten, luftigen Raum, der sich am besten 1,7–2,3 m unter der Erde befindet. Die Grösse der Malztenne richtet sich nach der Art der Malzbereitung (Schnell-, Langsammalzerei). 1 hl Gerste erfordert durchschnittlich 2,69 qm Raum. Grosse Reinlichkeit und gute Ventilation sind zum guten Verlaufe des Vorganges unentbehrlich. Da eine möglichst gleichmässige Temperatur auf der Tenne herrschen muss, so sind Frühling und Herbst günstigere Jahreszeiten zum Malzen als Sommer und Winter. — Während des Wachsthums bilden sich bei höherer Temperatur rasch Wurzelkeime (altbairisches Malzverfahren), bei niedrigerer vorzugsweise Blattkeime (neueres bairisches Verfahren). Längere Behandlung auf der Tenne erzeugt grösseren Gehalt des Malzes an löslichen Stoffen, verlangt aber auch eine grössere Tennenfläche [50 kg Gerste auf den Quadratmeter Belegraum] (Wiener Methode).

Mälzereibetrieb. Die Gerste wird zunächst zum oberflächlichen Abtrocknen in niedrige Haufen (12—15 cm hoch) gesetzt, dann in höhere (30—36 cm hoch), dabei steigt die Temperatur (sie wird durch das Thermometer unausgesetzt überwacht) auf 17—20° R.; mehr als 22° sind schädlich); der Haufen bedeckt sich mit Feuchtigkeit (schwitzt), die hineingesteckte Hand wird feucht. Die eigentliche Kunst des Malzens besteht nun darin, die Gerste rechtzeitig und so geschickt

zu wenden (widdern), dass die Temperatur nicht steigt, nicht zu rasch fällt und dass die Keime alle ganz gleichmässig (zu diesem Zwecke langsam) wachsen. Das Wenden geschieht mit flachen Schaufeln und zwar derart, dass jedesmal beim „Umsetzen" der im Innern des Haufens befindliche (daher wärmste) Theil nach aussen, dagegen der bis dahin äussere und am Boden befindliche (daher kälteste) nach innen zu liegen kommt; nach 24—36 Stunden und drei bis viermaligem Wenden beginnt die Gerste bereits zu keimen (stehen, spitzen oder brechen). Erscheinen 2—3 Würzelchen an jedem Korne, so sagt man die Keime „gabeln" (Jung-, Wachshaufen). Die Keimung hat den für die Brauerei gewünschten Punkt erreicht, wenn a) die Wurzelkeime $1^1/_3$—$1^1/_2$ mal so lang geworden sind wie das Korn, wenn b) der Blattkeim unter der Hülse $^1/_2$—$^2/_3$ der Länge des Korns erreicht hat, wenn c) das Malz sich recht wollig und mehlig anfühlt. Gewöhnlich hat das Korn diese Eigenschaften nach 10 bis 12 Tagen, in kälterer Jahreszeit nach 2—3 Wochen erlangt. Der Process wird dann sofort durch Aufhebung der Wachsthumsbedingungen, durch Fortnahme der Wärme und der Feuchtigkeit d. h. durch Entfernung des „Grünmalzes" aus der Tenne unterbrochen. — Häufig gelangt dasselbe nun auf grosse luftige Böden (Schwelkboden), auf denen man es dünn ausbreitet und zum Trocknen umschaufelt (Luftmalz). Der Zweck der Lufttrocknung (Schwelkmalz) ist an Heizkosten (auf der Darre) zu sparen und durch die allmählichen Ausführung der Trocknung einer Verkleisterung (Glasmalz) vorzubeugen. In den meisten grösseren Brauereien wird das Grünmalz jedoch von der Tenne sogleich auf die Darre gebracht.

Das Darren geschieht entweder (früher meist, jetzt selten) direct durch die abziehenden Gase und Dämpfe einer Feuerung (Rauchdarren) oder (des sorgfältigeren Betriebs wegen jetzt fast allgemein) durch erwärmte Luft (Luftdarren). Die Luftdarren bestehen aus der Heizanlage (Feuerung), einer Lufterwärmungskammer (Sau) und dem eigentlichen Darrraume. Dieser letztere ist in mehrere, in der Regel 2 übereinander befindliche Etagen getheilt. Den Boden einer jeden solchen Etage bildet eine Horde aus Siebblech oder Drahtgeflecht (in England aus Holzstäben oder durchlochten Thonplatten), unter welchen (mittelst geeigneter Canäle) die erhitzte Luft einströmt. Beim Beginn des (ununterbrochenen) Betriebes schichtet man das Malz zunächst auf der unteren Darrhorde 17,5—23,5 cm hoch und giebt eine Temperatur von 25° R. In den folgenden 3 Stunden wird die Temperatur auf 30° R. gesteigert und das Malz von Stunde zu Stunde gewandt (Umschlagen). In den weiteren 3 Stunden geht man bis auf 35° R. Sodann wird auch die obere Darrhorde beschickt und die Temperatur allmählich bis auf 70° R. gesteigert. Nach ungef. 12 Stunden räumt man das nun fertige Malz von der unteren Horde ab und schafft das auf der oberen befindliche durch 2, auf dem Boden der ersteren befindlichen Oeffnungen nach der unteren, sodann wird die obere Horde wieder frisch beschickt. — Das Wenden auf der Darre geschieht jetzt vielfach (in den grossen Brauereien stets) durch sehr sinnreiche Wendeapparate der verschiedensten Construction. Am gebräuchlichsten ist die von Schlemmer. Bei dieser durchläuft eine mit kleinen Schaufeln umkränzte Welle,

welche so lang wie die Darre breit ist, auf zwei gezahnten Stangen die ganze Länge der Darre hin und her und „kehrt" dabei das Malz vollständig. — Die Keime (7—8 Proc. vom Gewichte des Malzes) werden, wenn sie nicht schon vor dem Darren entfernt sind, gleich nach diesem beseitigt, da sie sonst Wasser anziehen und dann schlecht zu entfernen sind, bei längerem Liegen auch die Feuchtigkeit auf das Malz übertragen. Sie vergrössern das Volum unnöthig und veranlassen leicht Säuerung. Früher wurden sie durch Treten entfernt, jetzt geschieht dieses in allen grösseren Brauereien durch Maschinen (die meisten dieser Apparate beschädigen indessen das Malz sehr). Die vorzüglichste, von Lips in Dresden construirte Maschine, besteht aus einem liegenden eisernen Cylinder, in dessen Achse eine sich (26 mal in der Minute) drehende, eiserne Welle liegt. Auf der inneren Fläche des Cylinders und auf der Welle sind sehr flache, linsenförmige, der Länge nach geriefte Eisenstäbe so befestigt, dass beim Herumdrehen der Welle die Malzkörner gerieben werden. Die Zuführung der Gerste geschieht durch ein rautenförmig gestelltes Eisengitter. (Noback & Fritze. Völkner.)

Vor dem Maischen muss das Malz, um es der Einwirkung des Wassers zugänglicher zu machen, zerkleinert werden. Man sucht dabei die Hülse nur vom Kern (Mehl) abzulösen, um dieselbe möglichst zu schonen, da sie nachher als Filtrirschicht dienen soll. Die Körner werden daher gespalten, zerrissen, am besten zwischen eisernen ungerieften Walzen gequetscht.

Maischprocess. Die dazu erforderliche Temperatur wird entweder durch heisses Wasser (versuchsweise durch Dampf) (Infusionsmethode, englische Methode) oder durch siedende Maische (Dick- und Lautermaischverfahren, bairische Methode) gegeben. Alle sonstigen im Gebrauch befindlichen Verfahren, z. B. das s. g. Pfannenmaischen sind nur Verknüpfungen der genannten. — Auf dem europäischen Continente ist das modificirte, d. h. mit Lautermaische verknüpfte Dickmaischverfahren das verbreitetste (man giebt dabei auf zwei Dickmaischen eine Lautermaische).

Beim modificirten Dickmaischverfahren wird das Malzschrot in kaltem Wasser vertheilt (eingeteigt) und durch Zugabe von siedendem Wasser auf 35° C. erhitzt. Ein Drittel des nach innigem Durcharbeiten wieder abgesetzten Malzbreies (Dickmaische) schöpft man nun in ein anderes Gefäss (die Pfanne *s. u.*) und erhitzt diesen Theil langsam zum Sieden. Nachdem er (15 bis 45 Minuten) gesotten hat, führt man ihn zum Haupttheile zurück und mischt (maischt) ihn mit diesem mit Hülfe besonderer Maischkrücken oder -Scheiten, oder (jetzt fast überall) mit besonderen Rührvorrichtungen (Maischmaschinen) so lange durch, bis eine Temperatur von 50° C. erreicht ist (erste Dickmaische). Es wird nun nach einigem weiteren Durchrühren wiederum ein Theil der Maische in die Pfanne gebracht, nach dem Kochen abermals zum Haupttheil zurückgegeben, wodurch man eine Temperatur von 65° C. erreicht (zweite Dickmaische). Von dem dünnflüssigen Theile der Maische bringt man jetzt soviel in die Pfanne, dass nach dem Kochen und Zurückschaffen dieses Theils die Temperatur auf 75° C. steigt (Lautermaische). Durch inniges Durcharbeiten sucht man alsdann eine möglichst gleichmässige Tem-

peratur in der Maische herbeizuführen (Abmaischen) und überlässt sie zur Vollendung der Verzuckerung eine halbe bis eine Stunde der Ruhe.

Die Gefässe, in denen der Maischprocess vorgenommen wird (Maischbottiche), sind grosse runde, etwa 20—30 000 l fassende Kübel von der Form eines abgestutzten Kegels mit Siebboden (zum Abseihen). Sie besitzen sinnreiche, durch Dampfkraft getriebene Rührvorrichtungen. — In der Regel befindet sich über dem eigentlichen Maischbottich ein viel kleinerer s. g. Vormaischbottich, in welchem das Malzschrot, um sich nachher beim Maischen besser mit dem Wasser zu mischen, angefeuchtet wird; ein schneckenartiges Rührwerk unterstützt das Benetzen. Demselben Zwecke dienen auch besondere Apparate s. g. Vormaischapparate (z. B. der Neubecker'sche.)

Aus dem Maischbottich gelangt die (durch die Malzschicht filtrirte) Würze in einen Sammelbehälter, den Grand (Unterstock, Würzebrunnen); neue Brauereien besitzen einen solchen nicht, sondern an dessen Stelle Lauterbottiche mit Seihvorrichtung. Im Grand bleibt die Würze, bis sie (mit Hülfe von Pumpwerken) in die Pfanne geschafft werden kann. — Die Rückstände im Maisch- oder Lauterbottich (Treber) werden noch einmal ausgesüsst (Anschwänzen, Decken), vorher häufig, um sie dem Wasser zugänglicher zu machen, mit einer rechenartigen Aufhackmaschine aufgehackt oder mit dem Maischscheite „zurecht" geschoben.

Kochen. Dasselbe geschieht in flachen, kupfernen Kesseln (Pfannen) mit direkter Feuerung [in neuerer Zeit werden auch vielfach eiserne Pfannen verwandt]. Um das ausgeschiedene Eiweiss und den Hopfen nicht anbrennen zu lassen, sind auch diese Apparate mitunter mit einem Rührwerke versehen. Man bringt die Würze so rasch als möglich nach dem Maischen in die Pfannen. [In neuerer Zeit werden, um das Entweichen des Hopfenöls zu verhindern, versuchsweise an Stelle der Pfannen geschlossene, mit Condensatoren versehene Kessel verwandt.]

Man lässt den Hopfen in der Regel, um nicht zu viel von den werthvollen, flüchtigen Produkten zu verlieren, nicht während der ganzen Zeit des Kochens mit der Würze in Berührung, sondern giebt einen Theil desselben zu Anfang, den Rest bei Beendigung des Vorganges zu, oder (selten) lässt die Würze durch ein Sieb laufen, in dem sich der Hopfen befindet. War der letztere der Würze unmittelbar zugesetzt, so wird er nach Beendigung des Kochens durch den Hopfenseiher (ein siebartiges Gefäss aus Holz, Eisen oder Kupfer) getrennt.

Ist die durch die Kochung beabsichtigte Wirkung erreicht, so setzen sich die Flocken rasch ab, die Flüssigkeit erscheint glänzend, sie ist zähe, („geschieden oder gebrochen").

Maischbottich, Vormaischbottich, (Grand), Pfanne, Hopfenseiher und Pumpen befinden sich in einem Raume, dem Siedhause (Fig. 29 u. 29a, die einzelnen Theile sind aus der Abbildung zu verstehen). — Bei Anwendung des Dickmaischverfahrens arbeitet man, um gleichzeitig maischen und kochen zu können, meist mit mehreren Pfannen. Die s. g. doppelten Sudwerke bestehen aus





Maischpfannen, Maischbottich, Lauterbottich, Hopfenkessel und Bierkessel. Nachdem die Maische in den Lauterbottich übertragen ist, beginnt ein neuer Sud.

Abkühlung der Würze. Diese geschieht entweder durch natürliche (atmosphärische) Kälte oder durch künstliche (Eis). Im letzteren Falle kann man die Bierfabrikation das ganze Jahr hindurch betreiben und rascher und bequemer (freilich auch etwas theurer) zum Ziele gelangen. Die Anwendung von Eis gewinnt daher immer mehr Verbreitung.

Die Abkühlung mit natürlicher Kälte geschieht auf den s. g. Kühlschiffen, grossen flachen Behältern (früher aus Holz, jetzt meistens aus Eisen oder verzinntem Kupfer) in dem die Verdunstung des Wassers durch Rühren (Aufkühlen), meist maschinell, und durch Ventilatoren (Windflügel) befördert wird. Das erstere verhindert auch den Absatz des s. g. Kühlgelagers oder Schiffstrubs, eines schlammigen Gerinnsels von meist in der Hitze gelösten, stickstoffhaltigen Körpern und Verbindungen von Gerbsäure und Kleister. Dies Kühlgelager (6,7 Proc. von der angewandten Gerste) scheidet sich dann erst nach erfolgter Abkühlung und unter dem Einflusse der Luft aus. — In den Kühlschiffen setzt sich aber immer mit der Zeit der s. g. Bierstein (29 Proc. Asche, 13 Proc. Protein-Körper) ab und schützt das Schiff vor zersetzenden Einflüssen. Bedeutungsvoll für die Abkühlung der Würze ist die Lage der Brauereien (hoch, zugig) und die Jahreszeit (Frühjahr, Ostwind).

Die Anwendung von Eis (Kälteerzeugung s. Bd. 1, 47) geschieht entweder in der Weise, dass man in einem Systeme doppelter Röhren (ähnlich dem Liebig'schen Kühler) die heisse Würze einerseits und durch Eis gekühltes Wasser andererseits einander entgegen- und aneinander vorbeiführt, (Kastenkühler, Röhrenkühler [Neubecker, Baudelot, Lawrence]) oder dass man das Eis in s. g. „Schwimmern" (weite Blechgefässe, welche innerhalb der Gährbottiche in der Würze schwimmen) abkühlend wirken lässt. Die Schwimmer werden gewöhnlich erst dann eingesetzt, wenn mit Beginn der lebhaften Gährung eine Erwärmung der Würze stattfindet. [Ein neuer Vorschlag bezweckt Umgehung der Kühlschiffe durch Concentration und Abkühlung der Würze im Vacuum, oder im gereinigten Luftstrome (Pasteur). Es würde dadurch eine rasche Kühlung gleich in der Braupfanne, Abschaffung der Kühlschiffe und Umgehung von Eisverbrauch, sowie Vermeidung der Säuerung erzielt werden.]

Gährung. Die *Hauptgährung* findet in grossen, meist ovalen oder runden Bottichen (20—40 hl) aus Eichenholz statt. Der Vorschlag, Bottiche aus Glas zu verwenden, welche die grösste Gewähr für Reinlichkeit böten, ist noch wenig verwirklicht worden, dagegen werden in neuerer Zeit Gährbottiche aus Schiefer und Eisen (letztere ummauert) mit viel Erfolg benutzt. — Den Gährkeller legt man an einen möglichst kühlen Ort, begrenzt ihn in der Regel durch Eiskeller, ja ventilirt ihn sogar häufig mit künstlich gekühlter Luft. — Betrieb. Sobald die gekühlte Würze in den Gährbottich (durch Rohrleitungen) gelangt

ist, versetzt man sie mit Hefe (Anstellen, Stellen, Zeuggeben, Satzgeben; auf 100 l Würze kommen ungf. 5—6 l Hefe). Man vermischt die Hefe entweder (meist) direkt mit der gesammten Würze (trocken geben) oder zunächst mit einem Theile derselben, den man nach Eintritt der Gährung zum Hauptheile zurückgiebt (nass herführen der Hefe, des Zeugs). — Die Beendigung der Hauptgährung wird in einem Schauglaschen beurtheilt. Das Bier soll glänzend erscheinen, die noch herumschwimmenden Hefentheilchen müssen sich in deutlichen Umrissen erkennen lassen und bald absetzen. Man lässt zu diesem Zwecke die Gläschen im Keller einige Zeit stehen.

Zur *Nachgährung* und der darauf folgenden *stillen Gährung* kommt das Jungbier auf grosse Lagerfässer (250—300 l). Je grösser die Fässer sind, um so geringere Temperaturschwankungen finden statt. Diese Fässer werden nicht gleich vollständig gefüllt, sondern man vertheilt jedes „Gebräu" auf verschiedene Fässer (bis dieselben allmählich gefüllt sind). Die Lagerkeller sollen eine Temperatur von nicht über 5° C. besitzen. Ist auch die stille Gährung beendigt, so ist das Bier reif zum fassen (fassig).

Erscheinungen bei der Untergährung. Hauptgährung. 24 Stunden nach Zusatz der Hefe zur Würze bildet sich eine weisse schwache Decke, das Bier „macht weiss, ist angekommen." In den folgenden 24 Stunden bildet sich ein, nach der Mitte sich zusammenziehender Schaumkranz, das Bier „bricht auf", es hat „hereingeschoben". Nach und nach vertheilt sich die gebildete weisse Decke und erhält ein gekräuseltes Ansehen (niedere Krausen), welches 2—3 Tage dauert. Die Krausen nehmen an Volumen rasch zu (hohe Krausen). Ursache der Krausenbildung ist die Ausscheidung des Hopfenharzes und Entwickelung von Kohlendioxyd. Nach diesem Stadium gehen die Krausen zurück, es bildet sich eine weiss- und braungefleckte Decke auf der Oberfläche des Bieres und die Hauptgährung ist abgeschlossen. Am sichersten erkennt man das Ende derselben daran, dass bei wiederholter Prüfung mit dem Saccharometer keine erhebliche Abnahme des specifischen Gewichts zu beobachten ist. Während der Hauptgährung*) steigert sich die Temperatur von dem Augenblicke des Zeuggebens bis zum Zurückfallen der hohen Krausen um 2,5 bis 3,7° C., eine höhere Temperatursteigerung bezeichnet man als hitzige Gährung. Man kann die Gährung verzögern und dadurch die Haltbarkeit des Bieres erhöhen: I. durch Anwendung einer möglichst geringen Menge Stellhefe, II. durch starkes Ausdarren des Malzes, III. durch längeres Kochen der Würze mit Hopfen und Anwendung einer grösseren Menge desselben, IV. durch Einhaltung der niedrigsten Temperatur während der Hauptgährung. — Die Nachgährung tritt um so schneller ein, je früher das Bier von den Gährbottichen abgezogen wird, um so schneller wird dasselbe dann trinkbar. Um die Nachgährung und Klärung zu beschleunigen wird es auch wohl auf Spähne von Buchenholz oder Haselnuss gelegt oder „gekräust" d. h. mit noch

*) Im Auszug aus: Lintner's Aufsatz in Hofmann, Ber. üb. d. Entw. d. chem. Ind.

in Gährung befindlicher Würze versetzt. Bei der Nachgährung setzt sich der Process weit langsamer und schwächer fort, auf dem Spunde der Fässer zeigt sich eine Haube. — Wird das Bier klar, scheidet sich nichts mehr aus, so ist die Nachgährung vollendet und es beginnt die stille Gährung, der Spund wird nur lose aufgesetzt, und erst wenige Tage vor Verzapfung des Bieres verschlossen, damit dann die Kohlensäure in das Bier Spannung und Trieb bringe. Die Zeitdauer des Spundens ist hauptsächlich abhängig vond er Temperatur des Kellers.

Obergährung. Der Verlauf ist derselbe wie bei der Untergährung, nur rascher und heftiger. Es zeigen sich keine Krausen, nur anfangs entsteht ein weisser, bitterer, harziger Schaum, der abgenommen wird. Die Hauptgährung ist nach 4—8 Tagen vollendet, sie wird aber früher unterbrochen, um nicht allen Zucker zu zersetzen. Die Nachgährung (durch die Bodenhefe eingeleitet beginnt sobald sich ein feiner, weisser Schaum zeigt. [Die Bereitung der obergährigen Biere hat in den letzten Jahrzehnten wenig Fortschritte gemacht.

Fabrikation verschiedener Biere. Zur Darstellung der *Weissbiere* (Gose), die sich r.sch herstellen lassen, aber auch leicht verderben, leicht sauren, verwendet man in der Regel Weizenmalz oder eine Mischung aus Gerste- und Weizenmalz und bringt die Würze bei höherer Temperatur (16—24°) mit etwas mehr Hefe zusammen, schafft sie gleich auf Lagerfässer (nicht erst auf Bottiche), in denen die Hauptgährung nach 1—2 Tagen vollendet ist. Die Nachgährung geht in den kleinen Verkaufsfässern von statten, von denen das Bier zur langsamen Nachgährung (stillen Gährung) nach einigen Tagen auf Krüge oder Flaschen gefüllt wird. Es ist stark moussirend, wenig haltbar, trübe und enthält noch Hefe. — Die *belgischen Biere* (Lambic und Faro)*) werden aus Gerstenmalz und ungemalztem Weizen gebraut. Man entfernt hierbei die Kleie nicht vom Malz und kocht nur Lautermaischen. Die fertige Würze wird gekühlt und dann in Fässern mit offenem Spunde der Selbstgährung überlassen, welche ½ — ¾ Jahr dauern kann.

In *England* braut man die Biere (Porter, Ale) nach dem Infusionsverfahren. Besondere Sorgfalt wird auf die Wahl des Hopfens (feine Hopfen) verwendet, die Gährung ist Obergährung. Der Engländer versteht es aber auch haltbare Biere aus sehr starken Würzen durch Obergährung zu erzeugen.

Aufsicht s. a. S. 340. **Erzeugniss.** Die normale Beschaffenheit des *Bieres* wird häufig nach dem, selbstverständlich sehr verschiedenen Geschmacke beurtheilt. [Der Deutsche liebt z. B. den belgischen Lambic nicht; der Oesterreicher und Baier verwirft Lichtenhainer Bier, Gose u. s. w.] — Man pflegt die Methoden zur Prüfung des Bieres auf seinen Gehalt an den normalen Bestandtheilen (Bierproben) in chemische und physikalische einzutheilen.

*) Gegenwärtig nur noch wenig gebraut.

Chemische Bierproben. Der Kohlendioxydgehalt wird dadurch ermittelt, dass man etwa 300 g des zu untersuchenden Biers in einem Kolbchen, welches durch ein Chlorcalciumrohr geschlossen ist, gelinde erwarmt und schüttelt. Die Gewichtsabnahme liefert das Ergebniss. — Der Extraktgehalt (Extraktrest) des Bieres kann durch direktes Eindampfen und Trocknen des Ruckstandes nicht bestimmt werden, weil, sobald die Maltose ihr Krystallwasser verliert (bei 80—100° C.), Zersetzung derselben eintritt. Ausserdem verflüchtigen sich Glycerin, Bernsteinsäure, erhebliche Theile der Milchsaure u.s.w. Der Ruckstand vom Trocknen bei 100° C. lost sich nicht mehr vollstandig in Wasser, er ist stark gebraunt und gestattet nur noch einen Theil des ursprunglich im Biere vorhandenen Zuckers nachzuweisen. Man muss daher entweder zwischen 70 und 80° C. trocknen und das Krystallwasser der Maltose mit wägen oder die indirekten Methoden (S. 340ff.) anwenden. Den Malzzucker-(Maltose) gehalt ermittelt man direkt im entkohlensauerten und auf das zehnfache verdünnten Biere in bekannter Weise mit Fehling'scher Losung; den Dextringehalt (neben dem an Zucker) nach Ueberführung des Dextrins in Dextrose mittelst verdünnter Schwefelsäure unter Druck, Ermittelung des Gesammtzuckers und Rechnung. Die Eiweissstoffe kann man nur durch eine Stickstoffbestimmung bestimmen. — Der Säuregehalt (Milch- und Essigsaure) wird in bekannter Weise (acidimetrisch) gefunden, der an s. g. unorganischen Bestandtheilen durch Einaschern. — Den Alkoholgehalt ermittelt man im Destillat (durch Bestimmung des spec. G. mit dem Araeometer oder genauer mit dem Pyknometer).

Physikalische Bierproben. Von diesen hat zur Ermittelung des Alkohol- und Extraktgehaltes die s. g. saccharometrische von Balling allgemeinen Eingang gefunden; siehe hieruber das Nähere sowie uber sonst in Vorschlag gebrachte Methoden S. 341. — Den Grad der Farbung des Bieres erkennt man dadurch, dass man solange von einer $^1/_{10}$ Normal Jodlosung in 100 ccm Wasser eintröpfelt bis es dem zu untersuchender Biere gleicher Farbenton erreicht ist. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlosung liefert einen Anhalt fur die Farbung (Reischauer's Colorimeter). Man benutzt auch wohl Stammer's Colorimeter (für die Zuckerindustrie bestimmt). Zur Prüfung auf die s. g. Vollmundigkeit lässt man das zu untersuchende Bier aus einer mit Haarrohre versehenen Pipette (Viscosimeter) ausfliessen. Je vollmundiger dasselbe, um so langsamer lauft es aus. Die Temperatur ist von erheblichem Einfluss auf den Versuch.

Verfälschungen des Bieres mit narkotischen oder Bitterstoffen werden nach Dragendorff und Kubicki dadurch erkannt, dass man dieselben zunachst durch Ausschütteln des Bieres mit Petroleumather, Benzin oder Chloroform (sowohl aus saurer wie aus alkalischer Losung) abscheidet und dann durch besondere Reaktionen erkennt (s. daruber die Lehrbücher der technischen Untersuchungen).

Rohstoff. *Gerste.* Das spec. Gewicht derselben wird durch Wagung bestimmt, auf Gleichmassigkeit beim Keimen

prüft man mittelst des Nobbe'schen Keimapparates, der Stärkegehalt wird durch Verzuckerung mittelst Schwefelsäure im Druckfläschchen ermittelt. Die Stickstoffbestimmung (sehr wichtig) nimmt man meist noch durch Verbrennen mittelst Natron-Kalk vor [nicht zuverlässig], die Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes durch Aschenanalyse.

Hopfen. Diesen prüft man daran auf Frische, dass man die Zapfen zerzupft und auf die Hand streicht; ist der Strich gelb (weil das Hopfenmehl [Lupulin] gelb ist) und zeigt der Zapfen beim Zerreiben einen angenehmen, aromatischen Geruch, erweist sich ferner die Rippe des dicht geschuppten Zapfens kurz und fein gekräuselt, so ist der Hopfen gut. Alter Hopfen besitzt braunes Lupulin und einen unangenehmen Geruch. — Zur Untersuchung auf einen Gehalt an Schwefeldioxyd behandelt man den filtrirten wässrigen Hopfenauszug zu diesem Zwecke am besten mit Natriumamalgam zur Bildung von Schwefelwasserstoff und prüft auf letztern in bekannter Weise (Bleipapier, Nitroprussidnatrium).

Betrieb (s. a. „Fabrikation"). Zur Prüfung der *Würzen* und (indirekt) des *Malzes* auf Extraktgehalt dient der Saccharometer. — Zum Rückschluss auf den spätern Alkohol- und Extraktgehalt bedient man sich der Balling'schen Methode wie bei der Untersuchung des Bieres (s. S. 341).*)

Spiritus.**)

Allgemeines.

Allgemeines. Wirthschaftliches und **Statistisches.** Spiritus besitzt nicht nur als Genussmittel, sondern auch als technischer Hülfsrohstoff in einer Reihe von Industriezweigen eine hohe wirthschaftliche Bedeutung. Namentlich durch das Aufblühen jener Industriezweige hat die Spiritusfabrikation in Deutschland zugenommen. Der Branntwein wird als Genussmittel mehr und mehr durch das Bier in den letzten Jahren verdrängt. Bier ist ein gesunderes, freilich aber ein viel theureres Genussmittel als Branntwein. —

*) Ausführl. über Artikel Bier in Lintner's Lehrbuch der Bierbrauerei. — Verf. ist ausserdem Hrn. Prof. Lintner und Hrn. L. Aubry für deren gütige Auskunftgewahr und Unterstützung sehr verpflichtet.

**) Ausführlich in Märcker's Handbuch der Spiritusfabrikation. — Verf. ist ausserdem Hrn. Dr. Delbrück für dessen gütige Auskunftgewähr sehr verpflichtet.

Die „Brennerei" ist in zweifachem Sinne ein landwirthschaftliches Gewerbe; einmal ermöglichen die bedeutenden als Futter verwendbaren Rückstände dem Boden die ihm durch die Produktion der „gebrannten" Früchte entzogene Kraft annähernd wieder zuzuführen, andrerseits finden in der Spiritusfabrikation Abfallstoffe anderer Industriezweige (z. B. Melasse aus der Rohzuckerfabrikation) ihre Verwendung.

Deutschland nimmt in dieser *Fabrikation* die erste Stelle ein. Berlin und die Provinz Sachsen ist der Mittelpunkt derselben. Im Jahre 1873 waren dort 332 Brennereien im Betriebe. Schon 18[illegible] erklärte ein französischer officieller Berichterstatter: Wir besitzen keine Tabelle über die Spiritusausfuhr Preussens, in Ermangelung derselben mag die Angabe gemacht werden, dass die ganze Schweiz dem preussischen Markte tributpflichtig ist, dass England und Spanien aus derselben Quelle schöpfen, für gewisse Zwecke Bordeaux, Rouen und Havre dem preussischen Produkte trotz des bedeutenden Preisunterschiedes den Vorzug geben. — Gegenwärtig existiren im Gebiete des deutschen Reiches allein gegen 40 000 Brennereien, die über 4 000 000 hl Branntwein (80 Proc. Tralles) produciren. Sie verbrauchen dazu rund 25 000 000 hl Kartoffeln, 5 000 000 hl Getreide und über 1 000 000 hl Melasse. Ausser Deutschland liefern grosse Mengen für den Welthandel Frankreich (meist aus Rüben und Wein erzeugter Spiritus), die Niederlande, Belgien, Russland und Italien. — Der internationale Handel betrug an gebrannten geistigen Flüssigkeiten im Jahre 1871: (dieses Jahr ist hier und auch a. a. O. den Angaben zu Grunde gelegt, weil es der späteren Krisen wegen ein richtigeres Bild gibt) in Tausenden von Tonnen Oesterreich-Ungarn Einfuhr 1,01, Ausfuhr 0,39, Deutschland E. 4,3, A. 42,01, Russland E. —, A. 8,19, Schweiz E. 6,21, A. 0,[illegible] in Tausenden von Hektolitern Grossbritannien E. 401,7, A. 7[illegible] Frankreich E. 86,1, A. 436,6, Niederlande E. 12,6, A. 226,9, Belgien E. 18,0, A. 93,0, Spanien E. 98,1, A. 45,9.

Der *Spiritushandel* findet in Deutschland fast allgemein nach dem Maasse statt (nur in Leipzig wird nach dem Gewicht gehandelt). Der Verkaufseinheit liegt 1 hl abs. Alkohol, d. h. 100 l von 100 Proc. (Brix) bei 12⁴/₉ ⁰ R. (Normaltemperatur) gemessen, zu Grunde. Die Vergleichswerthe gewinnt man durch Multiplikation der Anzahl der Liter mit der Anzahl der Procente; daher werden 100 l Alkohol von 100 Proc. gleich 10 000 lpc als Einheit gesetzt. Um die Literprocente eines gegebenen Spiritus zu ermitteln, wird daher das Maass desselben (in Litern) mit dem Alkoholgehalte (nach Brix) multiplicirt, z. B. 500 l von 80 Proc. sind 40 000 lpc. — Die Unsicherheit des Messens gegenüber dem Wägen, sowie namentlich der Umstand, dass die beim Abkühlen des Spiritus stattfindende Volumverminderung dem Verkäufer nicht gut gerechnet wird, hat allgemein das Bestreben hervorgerufen, das Gewicht im Handel zu Grunde zu legen.

Man hat den Spiritus von jeher, nicht ohne Beimischung socialpolitischer Motive (Verhinderung des übermässigen Ge-

nusses), als günstiges *Steuerobject* betrachtet. Die Besteuerungsart ist verschieden, eine jede besitzt ihre Nachtheile. In England hat die dort erhobene Fabrikatsteuer unbedingt ungünstig auf die ganze Industrie eingewirkt. So ist daselbst der Kontrole wegen verboten, Brennereien anders als in nächster Nähe einer Stadt von mindestens 500 Häusern anzulegen und kleinere Destillirblasen als solche, die nicht wenigstens 60 Gallons (272,58 l) fassen, zu gebrauchen. Die Steuer wird nach der Grösse der Destillirblase erhoben. Die der Erhebung zu Grunde liegende irrige Annahme, dass gleich grosse Blasen in gleicher Zeit gleiche Mengen Spiritus erzeugen, veranlasste die Fabrikanten, die Destillation in möglichst kurzer Zeit zu Ende zu führen. Aus diesem Grunde kam man in England mit zunehmender Steuer zu vierhundertundachtzigfacher Verkürzung der Destillationszeit, erreichte dies aber nur unter Verschwendung von Rohstoff und durch Anwendung sehr kostspieliger Maschinen, welche für den Kleinbetrieb gar nicht rentabel sind. Auch Frankreich erhebt Fabrikatsteuer, Oesterreich-Ungarn Pauschalsteuer. Im deutschen Reiche besteht noch keine gemeinsame und gleiche Besteuerung des Spiritus. Die Steuer wird mit Ausnahme von Bayern (Malzsteuer), Württemberg (Malz- und Schanksteuer), Baden (Blasenzins, Steuer nach der Grösse des Destillirapparates und progressiv wachsend nach der Einrichtung desselben, am höchsten bei Dampfbetriebe) und der Zollausschlussgebiete Hamburg und Bremen nach der Grösse der Gährbottiche (Maischsteuer), bei Verarbeitung von Weintrebern und Melasse nach der Menge des Rohstoffes (Materialsteuer) erhoben. Ausserdem besteht ein Unterschied in der Besteuerung bei landwirthschaftlichen und bei nicht landwirthschaftlichen Brennereien. Bei der Maischsteuer liegt es im Interesse des Brenners, eine Maische herzustellen, die möglichst wenig Raum einnimmt. Dadurch ist für Deutschland die Verarbeitung von Zuckerrüben ausgeschlossen (s. u.) – Für exportirten, sowie für Spiritus zu gewerblichen Zwecken besteht im deutschen Reiche eine, allerdings unzureichende Steuervergütung. Daher das Bestreben (Beschluss des preussischen Abgeordnetenhauses), für zu gewerblichen Zwecken denaturirten Spiritus Steuerfreiheit zu erlangen. Die jährliche Bruttoeinnahme aus der Besteuerung des Spiritus beträgt für das deutsche Reich über 50 Millionen *M*.

Die richtigste Steuer wird jedenfalls, wenn sich die mechanischen Apparate zur Kontrole derselben erst voll bewährt haben, woran seit längeren Jahren von zuständigen Persönlichkeiten gearbeitet wird, die Fabrikatsteuer sein, da dieselbe der Fabrikation in Bezug auf den Rohstoff ganz freie Hand lässt.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Gemische von Alkohol*) $C_2H_5.OH$ mit mehr oder weniger Wasser und

*) Das Wort Alkohol bedeutet im Arabischen (al cohol) zunächst Augenschminke, dann ein Augenheilmittel.

meist noch geringen Mengen anderer, in der Regel flüchtiger Stoffe.

Eintheilung. Man unterscheidet diese Gemische entweder nach der Höhe ihres Alkoholgehaltes: absoluter Alkohol C_2H_5OH*), Sprit mit 90—95 Proc. reinem Alkohol, Spiritus mit 75—90 Proc., Weingeist mit 80—85 Proc., Branntwein mit 40—50 Proc. (schlechtere Sorten auch geringer, bis 30 Proc.); oder man unterscheidet nach der Herkunft (dieselbe bedingt die Gegenwart jener Nicht-Alkohol-Stoffe und dadurch einen eigenthümlichen Geschmack): Korn-, Kartoffel-, Kirsch-, Weinbranntwein oder Cognac, Reisbranntwein oder Arrac, Zuckerrohrbranntwein oder Rum. Echter Nordhäuser Branntwein ist ein in Nordhausen fabricirter, beliebter Kornbranntwein.**) — Mit aromatischen Stoffen und darauf mit wässeriger Zuckerlösung und mit Wasser versetzter rectificirter Spiritus liefert die Liqueure.

Für die Fabrikation wichtige Eigenschaften des Alkohols. Der Alkohol siedet bei 78,3° C. Die beim Sieden eines Gemisches von Alkohol und Wasser entweichenden Dämpfe sind alkoholreicher als das siedende Gemisch; die kochende Flüssigkeit hat daher keinen feststehenden Alkoholgehalt, sondern derselbe nimmt mehr und mehr ab. Bei sehr alkoholreichen Flüssigkeiten destillirt zuerst eine alkoholärmere Flüssigkeit, sodann erst der reine Alkohol. Bei wiederholten Destillationen (fractionirte Destillation) gewinnt man schliesslich einen Alkohol von 95 Proc. Ihm können die letzten 5 Proc. Wasser nur durch hygroscopische Stoffe entzogen werden. — Beim Vermischen des Alkohols mit Wasser findet eine Verminderung des Volumens statt. Dieselbe ist am stärksten bei einem Verhältnisse von 54 Massthl. Alkohol und 49,72 Massthl. Wasser; statt 103,72 entstehen nur 100 Massthl., die Contraction beträgt also 3,72 Theile. — In Berührung mit gewissen porösen Körpern, z. B. Platinschwamm oxydirt sich der Alkohol bekanntlich zu Aldehyd CH_3COH u. weiter zu Essigsäure $CH_3.COOH$.

Verwendung. [Absoluter Alkohol (im geringsten Umfange verwandt) dient nur zu wissenschaftlichen und medicinischen Zwecken.] Sprit, Spiritus und Weingeist werden ihres Lösungsvermögens wegen zur Darstellung von Firnissen und Lacken, zur Bereitung chemischer Präparate (Essigsäure, Aether, Chloroform, Knallquecksilber u. s. w.) wegen der raschen Verdunstung des Alkohols in der Parfümerienfabrikation (Eau de Cologne), wegen der Wasser stark anziehenden Kraft des Alkohols zum Conserviren anatomischer Präparate, Speisen u. s. w., ferner als Brennstoff verwandt. Feinsprit dient namentlich zum Versetzen des Weines.

*) Derselbe ist nicht Erzeugniss dieser Industrie, sondern der Fabrikation chemischer Präparate.

**) Aber nicht aller „Nordhäuser" ist in Nordhausen gebrannt.

Branntwein (in grösstem Umfange verwandt) fast nur als Genussmittel.

Nebenerzeugniss: 1) Rückstand von der Destillation der gegohrenen Flüssigkeiten (Schlempe). Ihre Zusammensetzung ist eine verschiedene je nach der Natur des verarbeiteten Rohstoffes und nach der Art der Fabrikation. In letzterer Beziehung kommen namentlich in Betracht die Concentration der Einmaischung, die verschiedene Intensität der Gährung, die mehr oder weniger vollständig ausgeführte Aufschliessung des Stärkemehls bei der Verzuckerung, die in geringerem oder höherem Grade eintretende Säuerung und manche andere, nebensächlich auftretende Vorgänge. Da die Schlempe als werthvolles Futtermittel Verwendung findet, so weisst Maercker auf die Nothwendigkeit hin, an Stelle der üblichen Mittelzahlen eine rationelle, für jeden einzelnen Fall leicht durchführbare Grundlage der Berechnung des Nährwerthes der Schlempe, basirt auf der wirklichen Zusammensetzung der Maischmaterialien und der Betriebsweise der Brennerei, zu setzen. Er hat in seinem Handbuche der Spiritusfabrikation eine solche Berechnung genau durchgeführt. — 2) Die bei der Destillation der vergohrenen Flüssigkeiten den Alkoholdampf begleitenden (höher und niedriger als Alkohol siedenden) Stoffe, welche man bei der Rectifikation (s. u.) abscheidet: Fuselöl, Aldehyd u.s.w. Dieselben gehen zum Theil zur Trennung und Reinigung in die chemischen Kleinindustrien, um dann in der Farbstofffabrikation, Färberei u. s. w. Verwendung zu finden.

Rohstoff. Hauptrohstoff. 1) alkoholische Flüssigkeiten, 2) zuckerhaltige, 3) stärkemehlhaltige Stoffe. — Wiewohl auch aus Cellulose, ferner aus Steinkohle (mit Hülfe von Schwefelsäure), ja selbst aus Kohlenstoff und Wasserstoff, (mit Hülfe von Electricität und dann von Schwefelsäure, s. w. u.) Alkohol dargestellt werden kann, so kommen diese Rohstoffe doch technisch nicht in Betracht. [Unter Umständen scheint bei der Fabrikation von Cellulose aus Holz Spiritus als Nebenprodukt mit Vortheil gewinnbar zu sein. — Auch die in einigen Flechten vorhandene Amylcellulose (A. Richter) ist verhältnissmässig leicht in Zucker überführbar und wird daher mitunter verarbeitet.]

Von alkoholhaltigen Rohstoffen geht allein Wein, selten Obstwein (s. d.) in die Spiritusindustrie; von den zuckerhaltigen die Zuckerrübe (s. d.), die letzte Mutterlauge der Rübenzuckerindustrie (Melasse s. d.) und süsse Früchte z. B. Kirschen, Pflaumen, (nur selten Abfälle von der Krappfabrikation und Topinamburknollen); von den stärkemehlhaltigen werden die

Getreidearten (hauptsächlich Roggen), ferner Kartoffeln, Mais, seltener Reis und Buchweizen, (Rosskastanien) verarbeitet. In Vorschlag gebracht und vielleicht gelegentlich einmal, aber jedenfalls selten verarbeitet sind folgende Rohstoffe: Riesenmohren, Wachholderbeeren, Feigen, Cactus Opuntia, Queckenwurzeln, Asphodillwurzeln (Asphodelus ramosus), Sorgho und Grummet, Aepfelmark, Beeren des Erdbeerbaumes (Arbutus Unedo), Kartoffelfaser (Rückstand von der Stärkefabrikation) u. s. w.

Hülfsrohstoff. Bei der Verarbeitung zuckerhaltiger Rohstoffe: Hefe (s. allgem. Th. d. Abschn.) bei der Verarbeitung stärkemehlhaltiger: Hefe und Malz (bezw. verdünnte Säure).

Fabrikation. Uebersicht. *Allgemeines.* Der Fabrikation werden alkoholhaltige, zuckerhaltige und stärkemehlhaltige Stoffe unterworfen. In stärkemehlhaltigen Rohstoffen wird das Stärkemehl zunächst in Zucker übergeführt, diesen verwandelt man darauf in Alkohol und scheidet den letztern endlich durch Destillation ab. Bei der Verarbeitung zuckerhaltiger Materialien fällt der erste Theil, die Verzuckerung, fort. Die Fabrikation von Spiritus aus alkoholhaltigen Stoffen (Wein) besteht lediglich in der Destillation. — Im Gegensatz zur Fabrikation von Wein und Bier findet in der von Spiritus eine möglichst vollständige Vergährung der Gesammtmenge des vorhandenen Zuckers statt und (im Gegensatz zur Brauerei) eine möglichst vollständige Verzuckerung der Gesammtmenge des vorhandenen Stärkemehls. Man hat hier insofern nicht nöthig, die zu vergährenden Flüssigkeiten gleich sorgfältig wie in den anderen Gährungsgewerben zu behandeln, als ja nicht diese selbst, sondern der aus ihnen abdestillirte Spiritus genossen wird.

Theoretisch ist die Gewinnung von Spiritus auch aus Cellulose, aus Steinkohle, ja selbst aus den Elementen (C, H, O) möglich. Cellulose lässt sich bekanntlich durch hinreichend lange Behandlung mit Säuren in Zucker überführen. Die Darstellung aus Steinkohle (richtiger den Kohlenwasserstoffen in derselben, Mineralspiritus) besteht darin, durch trockne Destillation von Steinkohle Aethylengas (C_2H_4) zu erzeugen, dieses mit Schwefelsäure zu Aethylschwefelsäure zu vereinigen: $C_2H_4 + SO_2(OH)_2 = SO_2.OH.OC_2H_5$ und die letztere durch viel Wasser bei Kochhitze in Alkohol und Schwefelsäure zu zerlegen: $SO_2.OH.OC_2H_5 + H_2O = C_2H_5.OH + SO_2(OH)_2$. Bei der Darstellung von Alkohol aus den Elementen erzeugt man zunächst mit Hülfe electrischer Erhitzung aus Kohlenstoff und Wasserstoff Acetylen C_2H_4; dies verbindet sich mit Wasserstoff zu Aethylen, mit welchem, wie oben, weiter verfahren wird.

In der Spiritusfabrikation wird zunächst ein Rohspiritus von durchschnittlich 86 Vol.-Proc. gewonnen, welcher noch

durch andere flüchtige Stoffe (Fuselöl) verunreinigt ist. Ein Theil von diesen besitzt einen niedrigeren Siedepunkt als Alkohol (Vorlauf) und besteht wesentlich aus Aldehyd; der andere siedet höher als Alkohol (Nachlauf) und ist ein wechselndes Gemisch von hauptsächlich Propyl-, Isobutyl- und vorherrschend Amylalkohol (Hauptbestandtheil des Fuselöls). Der letztere entsteht namentlich bei der Verarbeitung von Kartoffeln. Bei der Destillation von Wein bilden sich ausser Alkohol nur kleine Mengen des s. g. Önanthäther (S. 348) und ertheilen dem Spiritus einen angenehmen Geruch. — Daher ist das Erzeugniss der Brennereien meist nur Rohprodukt, welches durch wiederholte Destillation und Filtration durch Holz-, auch Knochenkohle (Rectification) meist in besonderen Anstalten (Raffinerien) gereinigt und verstärkt wird.

Beurtheilung der Verfahren, Wahl des Rohstoffes. Für die letztere und damit für den Gang der Fabrikation kommen folgende Gesichtspunkte in Betracht: 1) die möglichst billige Gewinnung des Rohstoffes, d. h. in der Mehrzahl der Fälle, welche auf Alkohol verarbeitbare Pflanze durch die gegebenen Culturverhältnisse am meisten angezeigt wird; 2) Beschaffenheit des Rohstoffes, im Hinblick darauf, wie er sich technisch zur Verarbeitung eignet; 3) die Steuerverhältnisse; 4) die Verwendbarkeit der Abfälle; 5) (für Spiritus der zum Genuss bestimmt ist) der in den verschiedenen Gegenden verschiedene Geschmack des Publikums. Was 1) die Gewinnung des Rohstoffes betrifft, also namentlich die Culturverhaltnisse, so sind für Deutschland Korn, Kartoffeln, Mais, Rüben, Melasse und Zuckerrüben, für England namentlich Korn, für südlichere Gegenden (Frankreich, Spanien, Portugal, Italien) Wein und Zuckerrüben, Mais, vielleicht auch Reis, für die Rohrzucker bauenden Länder Rohrzuckermelasse angezeigt. 2) Technisch am leichtesten verarbeitbar sind natürlich die bereits Alkohol enthaltenden Flüssigkeiten, also Wein, am wenigsten geeignet erscheinen in dieser Beziehung die starkemehlführenden Rohstoffe. 3) Steuerform s. S. 387. 4) Die Verwendbarkeit der Abfälle (als Futter) bedingt vielfach die Einfügung der Industrie in das landwirthschaftliche Gewerbe.

Ein Rohstoff ist erst dann wirthschaftlich angezeigt, wenn alle fünf genannten Bedingungen ihn zulassen, eine einzige vermag ihn unmöglich zu machen. Die Entscheidung fällt oft nicht leicht. So erscheint z. B. für deutsche Ver-

hältnisse die Verarbeitung von geringwerthigen Zuckerrüben, welche die Abscheidung von Zucker nicht mehr bezahlt machen, gegenüber den daneben allein in Frage kommenden Kartoffeln, die vortheilhaftere zu sein. Man entzieht derselben Bodenfläche in Gestalt solcher Rüben mehr gährungsfähiges Material als in irgend einer andern Form, also auch in der von Kartoffeln. Der Umstand, dass die Fabrikation von Rübenspiritus (gegenüber der aus Kartoffeln) des Verzuckerungsprocesses überhoben ist, scheint ihr ohne weiteres den Vorzug zu geben. [Wenn auch das herrschende Steuerverfahren (Maischraumsteuer) die Verarbeitung der Rübe auszuschliessen scheint (das gährungsfähige Material befindet sich in derselben in einem viel verdünnteren Zustande als z. B. in der Kartoffel), so ist dieser Unterschied doch nicht gross genug, um jene andern Vortheile aufzuwiegen und diese würden auch, falls sie durchschlagend wären, eine Veränderung in der Art der Besteuerung herbeiführen.] Märcker hat nun aber jüngst dargethan, dass, wiewohl theoretisch die Verarbeitung von Rüben viel einfacher und billiger ist als die von Kartoffeln, in der Praxis die Verhältnisse (der physikalischen Beschaffenheit der Rübenmasse wegen) sich umgekehrt verhalten und dadurch die Fabrikation von Alkohol aus Rüben bei uns ausschliessen. — [Die Gewinnung aus dem billigsten Rohstoffe, der Steinkohle (Mineralspiritus) ist durch die Höhe der Fabrikationskosten ausgeschlossen. Das bei der trocknen Destillation der Steinkohle entstehende Gasgemisch enthält nur 10 Proc. Aethylen; die Schwefelsäure kehrt freilich immer wieder in die Fabrikation zurück, muss aber bei jedem Rundgange von 22° B. auf 66° B. concentrirt werden. 1 l Mineralspiritus kommt auf etwa 800 ℳ zu stehen. — Ebenso ist die Verarbeitung von Cellulose noch zu kostspielig. Vielleicht macht sich die Gewinnung von Cellulose-Spiritus als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Papiermasse aus Holz bezahlt (Payen 1867).]

Die Verarbeitung von Getreide, die in Deutschland ursprünglich allgemein betrieben wurde, ist mehr und mehr durch die von Kartoffeln verdrängt, weil 1) derselben Grundfläche in Form von Kartoffeln weit mehr Alkohol lieferndes Material entzogen werden kann als in Gestalt von Korn, weil 2) die Verarbeitung von diesem eine weniger einfache und weniger sichere ist, als von jener (es bildet sich noch leichter Milchsäure), 3) weil der Ertrag vom Maischraum geringer und weil 4) der Kornspiritus fuselölreicher ist als der Kartoffelspiritus. Die Kartoffel ist für deutsche Verhältnisse gegenwärtig der günstigste Rohstoff, sie entspricht am besten den gestellten Bedingungen. Wesentlich die Anforderungen des landwirthschaftlichen Betriebs haben in neuerer Zeit auch den Mais in ausgedehnterer Weise herangezogen und seine Verarbeitung ausgebildet. Kartoffeln lassen sich ihrer

geringen Haltbarkeit wegen nicht das ganze Jahr hindurch verarbeiten, während dem landwirthschaftlichen Betriebe die Verfügung über das ihr von der Brennerei gelieferte Futter gleichmässig das ganze Jahr hindurch erwünscht sein muss. Mais wird daher vielfach in der Jahreszeit verarbeitet, in welcher Kartoffeln sich nicht mehr brennen lassen. — Von Zuckerruben kommen uberhaupt nur solche in Betracht, welche zur Gewinnung von Zucker zu arm sind. Das in Norddeutschland herrschende Steuersystem (Maischraumsteuer) macht die Verarbeitung von Zuckerrüben unmöglich (s. o.). Süddeutschland (Malzsteuer), Oesterreich (Pauschalsteuer) und namentlich Frankreich (Fabrikatsteuer) stehen der Sache schon günstiger gegenüber. In Suddeutschland erschwert die Art des landwirthschaftlichen Betriebes und die grosse Vertheilung des Grundbesitzes die Verarbeitung von Rüben. — Melasse ist, falls sich nicht (wie in neuerer Zeit) daraus noch Zucker gewinnbringend abscheiden lasst, ein sehr geeigneter und daher allgemein verwandter Rohstoff. — Susse Fruchte lassen sich nur da, wo die Steuerverhaltnisse die Verarbeitung zuckerarmer Stoffe und eine lange Gährzeit gestatten, anwenden. — Die Spiritusgewinnung bei der Darstellung des Krappfarbstoffes aus Krapp wird gleichfalls durch die grosse Verdünnung, in der sich der Zucker befindet, erschwert. — Wein ist nur dann verarbeitbar, wenn der Preis des Weinspiritus ein höherer ist, als der des Weines. Oft nöthigt auch die geringe Haltbarkeit des Weines zur Destillation. Das von der Kultur und der Traubenart abhängige Aroma der Trauben-Branntweine bestimmt in höherem Maasse als der Alkoholgehalt den Werth derselben. [Das Aroma der in bestimmten Gegenden Frankreichs vorkommenden Branntweine ist so stark, dass dieselben oft zur Beimischung zu anderen, als Essenzen verkauft werden.] Weintreber werden vielfach verarbeitet. Mitunter verarbeitet man mehrere der genannten Rohstoffe gemischt mit einander (Zubrennen), namentlich Melasse mit Kartoffeln oder mit Rübensaft. Im ersteren Falle wird entweder bei starkemehlarmen Kartoffeln eine concentrirtere Maische erstrebt oder man wünscht durch die Zuführung von Kartoffeln zur Maische die Gahrung der Melasse zu beschleunigen und zu verbessern. Durch Zusatz von 25 kg Melasse zu 1000 l Maische wird der Zuckergehalt um ungefähr 1 Proc. erhöht. — Das Verfahren der Verarbeitung von Rübensaft mit Melasse ist ein ununterbrochenes. Reiner Rubensaft wird zur Hefenerzeugung angestellt, dann mit verdünnter Melasse versetzt u. s. w. (s. u.)

Verbreitung der verschiedenen Spiritusindustrien. Getreide wird vorwiegend in Russland, England, Ungarn, in erheblicher Menge auch noch in Frankreich und Belgien verarbeitet. In Deutschland gewinnt man aus Korn fast nur noch als Nebenproduct bei der Presshefefabrikation Spiritus und Branntwein. Mais bildet in Ungarn und Italien, neuerdings (s. oben) in

den Kartoffelbrennereien auch in Deutschland ein beliebtes Material. Reis wird vielfach in Italien verarbeitet, Kartoffeln bilden den Hauptrohstoff in Deutschland. Die Zuckerrübe ist namentlich in Frankreich der Hauptrohstoff, in Süddeutschland und Oesterreich kommt man mehr und mehr davon zurück. In Norddeutschland wird gar kein Rübenspiritus fabricirt. Aus süssen Früchten, namentlich Kirschen, gewinnt man besonders im Schwarzwalde, in der Schweiz und in Frankreich Branntwein; dort werden auch Zwetschen und Pflaumen verarbeitet, in Böhmen stellt man aus letzteren den „Sliwowiza" dar. Rüben-Melasse wird vorzugsweise in Deutschland und Frankreich gebrannt, Zuckerrohr-Melasse in den Colonien. [Die besseren Sorten Rum stellt man aus (beschädigtem) Zuckerrohr direkt dar.] Wein und auch die Rückstände von der Weinbereitung bilden den Hauptrohstoff im südlichen Frankreich. Auch Obstwein wird dort verarbeitet. Das Brennen von Rübensaft und Melasse zusammen findet namentlich in Oesterreich, das von Mais und Kartoffeln in Deutschland vielfach statt. — Demnach kommen für Deutschland in erster Linie Kartoffeln, dann Korn, Mais und Melasse in Betracht, für Oesterreich-Ungarn Kartoffeln und Mais, für Frankreich, Spanien und Portugal in erster Linie Wein und Rüben, für England und Belgien Korn.

Betrieb. Die Roh-Spiritusfabrikation zerfällt in folgende Abschnitte: 1) Darstellung der Diastase (Malzfabrikation), 2) Verzuckerungsvorgang, 3) Gährung, 4) Destillation. — Bei der Verarbeitung von bereits zuckerhaltigen oder gar alkoholhaltigen Rohstoffen fallen natürlich die beiden ersten, bezw. ersten drei Verfahren fort.

Ausführung. *Malzfabrikation.* Theorie s. allgem. Th. d. Abschn. Uebersicht. Man erzeugt zunächst durch Keimung Grünmalz, welches, wenn die Keime der benachbarten Körner möglichst ausgebildet und durcheinander gewachsen sind und das Malz so eine zusammenhängende Masse bildet, Filzmalz, im anderen Falle, wenn die Körner lose nebeneinander liegen, Schaufelmalz heisst. Das Filzmalz ist, insofern es weniger Arbeit verursacht, das anscheinend vortheilhaftere, wird aber nur noch wenig benutzt. Das Grünmalz wird entweder direkt als solches verwandt, meist aber (stets wenn man es nicht

sofort verwenden will) zur Conservirung getrocknet. Geschieht dies nur an der Luft, so erhält man **Luftmalz** (12 Proc. Wasser); folgt dieser Trocknung noch eine durch künstliche Wärme, so erfolgt **Darrmalz**. Vielfach conservirt man das Malz auch (und verbessert es zugleich) durch Schwefeln. Zur Darstellung von **Grünmalz** wird die Gerste gewaschen, dann mit Wasser getränkt (gequellt) und zur Einleitung des Wachsthums der Körner (zur Erhöhung der Temperatur) in Haufen gesetzt. Durch Erhöhung der Haufen steigert man die Temperatur und damit das Wachsthum, durch Erniedrigung der Haufen drückt man beide herab. Zur Erzielung eines gleichmässigen Wachsthums wird der Haufen täglich ein- oder mehrmal umgeschaufelt, die Körner gelangen dadurch abwechselnd in wärmere und kältere Stellen. Der Vorgang ist beendigt, wenn der Graskeim $^2/_3$ bis $^3/_4$ bis $^1/_1$ der Länge des Korns erreicht hat, die Wurzelkeime besitzen dann ungefähr die $1^1/_2$fache Länge des Korns. Man unterbricht das Weiterwachsen durch Erniedrigung der Temperatur und Entfernung der Feuchtigkeit (beginnendes Trocknen). Soll **Filzmalz** erzeugt werden, so hört man so zeitig mit dem Umschaufeln auf, dass die Keime der benachbarten Körner durcheinander wachsen. Im anderen Falle (**Schaufelmalzbereitung**) wird das Umschaufeln bis zur Vollendung des Malzens fortgesetzt.

Betrieb. Das **Waschen** und **Einquellen** geschieht meist noch in grossen Bottichen aus Holz (Quellstock), in neuerer Zeit auch in solchen aus Stein, Eisen und Cement. Das Material für den Quellstock muss möglichst dicht sein, um zu verhindern, dass sich in den Poren desselben Zersetzungsvorgänge, welche nachher auf die Gerste und das Quellwasser übertragen werden, vollziehen. Grösste Reinlichkeit ist auch hier Grundbedingung für das Gelingen. Wenn schlechtes Wasser zum Einquellen verwendet werden muss, oder wenn der Malzkeller seiner Lage und Einrichtung nach die Entwickelung von Schimmelpilzen begünstigt, setzt man dem Quellwasser Desinfectionsmittel zu. Um bei Anwendung von weichem (und daher lösungsfähigerem) Wasser möglichst zu vermeiden, dass der Gerste Phosphorsäure und Alkali entzogen werde, setzt man dem Wasser häufig Gyps zu oder besprengt die Gerste blos mit Wasser anstatt sie zu weichen (in der Praxis bewährt). Die Gerste wird in diesem Falle gar nicht in einen Quellstock gebracht, sondern auf der Malztenne mit Wasser überbraust, bis die Quellreife eingetreten ist. Man erkennt dies daran, dass der Kern sich leicht durch Drücken aus der Hülse lösen lässt und wie Kreide, an einer Fläche gestrichen, einen weissen Strich giebt. Beim Aufschneiden des Korns der Länge nach sieht man, wie weit das Wasser eingedrungen ist, es soll noch ein feiner Strich unbenetzt sein. Im Frühjahr und Herbst genügen 36 bis 48 Stunden zum Weichen, im Winter 3 bis 4 Tage. Die Zeitdauer richtet sich nach der Temperatur des Wassers, der Lage und Temperatur der Tenne. — Nach dem Ablaufen des Wassers gelangt die Gerste in den Keimungsraum, den **Malzkeller**. Derselbe muss seiner baulichen Einrichtung nach so beschaffen sein und so gehalten werden, dass Schim-

mel, sowie Fäulniss- und gährungserregende Organismen in ihm nicht zur Entwickelung kommen können. Zu diesem Zwecke darf die Temperatur nicht unter 8—10⁰ R. sinken, nicht über 12⁰ R steigen und muss eine möglichst gleichmässige sein. Die Luft soll, um dem Austrocknen der keimenden Samenkörner und damit der Unterbrechung des Vorgangs entgegenzuwirken, bis zur Sättigung Feuchtigkeit enthalten. Eine Ansammlung des beim Keimen entstehenden Kohlendioxyds ist nicht günstig, dadurch wird Ventilation nothwendig. Die Kunst des „Malzens" besteht in der Erhaltung eines gutgelüfteten Raumes mit feuchter Luft und trocknen Wänden. Die erforderliche Temperaturerhöhung der Körner wird für Schaufelmalz dadurch erzielt, dass man das Korn in möglichst hoher Schicht aufschüttet (Spitzhaufen) und dadurch die Wärmeausstrahlung möglichst einschränkt. Ist das Wachsthum erst eingeleitet, so lässt man die Temperatur in den Haufen nicht über 18⁰ R. steigen. In Brauereien und neuerdings auch in der Spiritusfabrikation bleibt man bei 12⁰ R. stehen. Die Temperatur wird durch Umschaufeln (Umstechen) erniedrigt. Beim weiteren, durch Umschaufeln (alle 6—8 Stunden) geregelten, möglichst langsamen Verlaufe soll man nach Siemens weniger das Wachsthum der Keime beachten und verfolgen als das Fortschreiten in der Zersetzung des Mehlkörners. Dieses muss durch den Vorgang möglichst ganz zersetzt werden. — Zur Bereitung von Filzmalz soll (Stammer) die Temperatur des Malzkellers mindestens 15⁰ C. betragen. Die quellreife Gerste wird in 30 cm hohe Haufen gesetzt und bis die Körner trocken erscheinen alle 6 bis 8 Stunden umgeschaufelt. Man lässt sie dann bis zum beginnenden Durchbrechen des Keimes (Spitzen) unberührt liegen, breitet sie, sobald dies eingetreten, in dünnerer Schicht aus, worauf sie ganz ineinander wachsen. Um in Luft- oder Darrmalz verwandelt zu werden, muss man das Filzmalz zerreissen. Dies geschah früher mit den Händen, jetzt verwendet man Stachelwalzen (mit eisernen, 4 cm langen, spitzen Stiften besetzte Walzen). — Das Trocknen des Malzes an der Luft geschieht durch ganz dünnes Ausbreiten und Umschaufeln auf dem Boden (Schwelkboden), das weitere Trocknen des Luftmalzes durch künstliche Wärme in der Darre. Hierbei wird das Malz auf durchbrochenen Eisenplatten, welche von erhitzter Luft (Luftdarren) oder direkt von den abziehenden Feuergasen (Rauchdarren) durchzogen sind, ausgebreitet und umgeschaufelt. Die Rauchdarren kommen, da sie dem Erzeugniss einen unangenehmen Geschmack verleihen, mehr und mehr ab. Das Wenden auf der Darre geschieht jetzt meist durch mechanische Einrichtungen wie sie in Kap. Brauerei (S. 375) beschrieben sind. Lässt man die Darrtemperatur 40 bis 45⁰ R übersteigen, so ist die Gefahr der Zerstörung von Diastase gegeben.

Verzuckerung. Theorie s. allgem. Th. d. Abschn. Uebersicht. Es handelt sich darum, die stärkemehlhaltigen Stoffe sowohl wie das Malz möglichst fein zu zerkleinern und dieselben darauf in Wasser aufgerührt etwa ½ bis 2 Stunden lang bei 65⁰ C. mit einander in Berührung zu bringen.

[Beispielsweise ist für 100 kg Kartoffeln von durchschnittlich 20 Proc. Stärkemehl soviel Malz erforderlich, als man aus 4—5 kg Gerste gewinnt.] Früher (ältere Verfahren) arbeitete man in offenen Gefässen, gegenwärtig (neuere Verfahren) fast allgemein in geschlossenen unter Dampfhochdruck. Hierdurch wird sowohl eine Vereinfachung in der Ausführung, wie auch eine bessere Ausnützung der Maischmaterialien und daher eine höhere Ausbeute erreicht. Der Verbrauch an Malz ist der gleiche wie beim älteren Verfahren, der Verbrauch an Brennstoff allerdings ein grösserer und die Beschaffung der Apparate ist kostspieliger; ferner gewinnt man, weil dünner gemaischt und vollkommener verzuckert wird, eine werthlosere Schlempe. Diese Nachtheile wiegen aber den Gewinn nicht entfernt auf. Bei der Verarbeitung von Kartoffeln ergiebt sich z. B. gegenüber dem alten Verfahren ein Vortheil von 10 Proc.; 5 Proc. werden nämlich durch bessere Verzuckerung und 5 Proc. durch bessere Vergährung gewonnen. Der Grund hiervon liegt namentlich darin, dass das „Dämpfen" die Stärkekörner in einen gallertartigen und daher für die Einwirkung der Diastase zugänglicheren Zustand überführt. Die Veränderungen, welche Kartoffeln durch Dämpfen unter hohem Drucke erfahren, sind nach Märcker folgende: Man erreicht eine vollständigere Quellung und Verkleisterung des Stärkemehls, ferner eine Umwandlung von 28,1 Proc. des vorhandenen Stärkemehls in lösliche Verbindungen. Eine Zerstörung von Stärkemehl unter Bildung nicht zuckerartiger, gährungsfähiger Verbindungen findet nicht statt. Ob eine Umwandlung von vorher gährungsunfähigen Stoffen der Kartoffel in gährungsfähiges Material vor sich geht, ist noch nicht entschieden. Der Gehalt normal verzuckerter Maischen an direkt vergährungsfähigem Material beträgt durchschnittlich 75,25 Proc.

Betrieb. Bei der Zerkleinerung des Malzes wird Grünmalz durch ein Paar in entgegengesetzter Richtung gedrehter eiserner Walzen, zwischen denen es hindurchgeht, zerquetscht. Am zweckmässigsten besitzen die Walzen ungleiche Durchmesser, weil dann ein Zerschleifen stattfindet. — Darrmalz wird (zwischen Mühlsteinen) geschroten. Ellenberger, Bohm, Jahn u. s. w. haben zur Erzielung einer höchst feinen Zertheilung einen ihren Maischzerkleinerungsapparaten (s. S. 398 ff.) ähnlichen „Malzmilchapparat" construirt. Auch Malzeinteiggefässe mit Rühr- und Schlagwerk wendet man zu diesem Zwecke an. — Getreide, Reis und Mais werden meistens geschroten. Kartoffeln wurden beim älteren Verfahren $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang mit Dampf in einem hölzernen Fasse gekocht und dann durch eiserne Zerkleinerungswalzen (die übrigens schlechter arbeiten sollen, als die früher angewandten von Stein oder Holz [?])

zerquetscht. Bei dem neueren Verfahren findet die Zerkleinerung (s. u.) in dem Maischapparate selbst statt.

Der Maischprocess wurde früher allgemein und wird vielfach auch noch jetzt so ausgeführt, wie dieses in der Brauerei allgemein geschieht (s. d.). Ein grosser runder oder ovaler Bottich aus Holz oder Eisen nimmt die zerkleinerten stärkemehlhaltigen Materialien, das Malz und die erforderliche Menge Wasser auf, welche hier durch sehr sinnreich construirte, durch Maschinenkraft bewegte Rührwerke innig mit einander vermischt werden. Mit Hülfe von eingeführtem Dampfe kann man die Temperatur beliebig erhöhen, bei vielen Constructionen auch (durch Einführung von kaltem Wasser zwischen die doppelten Wandungen des Bottichs oder des Rührwerks) erniedrigen. Die Zugabe des Wassers zum Maischgute geschieht in verschiedener Weise. Meist setzt man bei Beginn der Operation nur einen Theil, später erst den Rest zu. Nach gehöriger Durchmischung bleibt der Bottich bis zur vollzogenen Verzuckerung (2 Stunden) zugedeckt stehen. — Die neueren Verfahren erstrecken sich eigentlich nur auf die Verarbeitung von Kartoffeln und Mais, neuerdings auch von Roggen. Sie müssen aber dennoch des Zusammenhanges wegen in diesem allgemeinen Theile behandelt werden. — Die bereits bewährt gefundenen Constructionen lassen sich in 2 Klassen ordnen. Sie erstreben nämlich entweder in erster Linie möglichste Vollkommenheit, Leichtigkeit und Sicherheit in der Ausführung (Hollefreund, Bohm), oder suchen vor allem die Verzuckerung in möglichst einfacher Weise zu erreichen (Henze, Ellenberger, Lwowsky, Camin, Neumann, Paucksch u. A.). Hollefreund war der erste, welcher einen Hochdruckapparat erfand. Bohm suchte dann Hollefreund's Construction zu verbessern, Henze baute zuerst (aber später als Hollefreund) einen möglichst einfachen Apparat, Ellenberger ergänzte den „Henze" durch einen Vormaischbottich mit Maulvorrichtung. Bei der im Folgendem gegebenen Beschreibung folgen wir den Ausführungen Märcker's. Der Hollefreund'sche Apparat besteht aus einem liegenden cylindrischen Gefässe von dampfkesselähnlichem Ansehen. Er besitzt für einen Gährraum von 4000 l einen Inhalt von ungef. 6000 l bei einer Höhe von 1,60 m und einer Länge von 3 m. Durch ein Mannloch (welches man auch zum Zwecke der Reinigung des Apparates besteigen kann), werden die Kartoffeln in den Apparat gefüllt und nach dem Verschliessen der Oeffnung durch direkten Dampf, der durch eine Reihe von Ventilen an der tiefsten Stelle des Apparates gehörig vertheilt wird, erhitzt, bis die Temperatur in dem Apparate auf 137—143° C. (2—2½ Atmosphärenspannung) gestiegen ist. Dann wird ein Rührwerk, welches aus spiralig um eine Welle stehenden Messern besteht, zunächst, da dasselbe anfangs sehr schwer geht, durch Handbetrieb „angedreht", darauf mittelst Riemscheibe und Transmission in schnellen Umlauf versetzt. Durch dasselbe erfahren die bei dem hohen Druck gedämpften Kartoffeln die erforderliche Zerkleinerung. Nach ungefähr 20 Minuten ist dieselbe erfolgt. Nun wird durch Oeffnen eines Ventils der Dampf abgeblasen und damit ein Sinken der Temperatur auf ungefähr 106° C. bewirkt. Da aber auch diese noch die Wirksamkeit der in dem nun zuzu-

setzenden Malz enthaltenen Diastase zerstören würde, so ist eine weitere künstliche Abkühlung erforderlich. [Bei dem alten Verfahren erforderte das Zerquetschen der Kartoffeln eine geraume Zeit, daher erfolgte hier die Abkühlung durch die blosse Berührung mit der Luft ohne äusseres Zuthun.] In dem Hollefreund'schen Apparate verwendet man das Princip der Kälteerzeugung durch Verdampfen. Sobald der Druck im Maischkessel demjenigen der Atmosphäre gleich ist, wird das Ventil wieder geschlossen und eine mit dem Apparate in Verbindung stehende Luftpumpe mit Condensator in Gang gesetzt und hierdurch der Inhalt des Maischkessels zum Sieden und zum Verdampfen von Wasser gebracht. Die zur Ueberführung des tropfbar flüssigen Wassers in Dampfform nothwendige Wärme wird hierbei der Maische entzogen und letztere dadurch schnell abgekühlt. Mit Hülfe einer kräftigen Luftpumpe wird die Temperatur in 15 Minuten von 106° C. auf die Maischtemperatur (65° C.) erniedrigt. Die in dem Apparate nun vorhandene Luftverdünnung benutzt man dazu, um das in einem eisernen Einteiggefässe mit Wasser angerührte, gequetschte Malz in den Apparat einzusaugen und hierdurch die Verzuckerung zu bewirken. Der weitere Verlauf der Operation ist derselbe, wie bei dem alten Verfahren. — Der Bohm'sche Apparat gleicht dem Aeusseren nach fast vollkommen dem Hollefreund'schen. Er besteht ebenfalls aus einem kesselartigen Gefässe, in welchem das Dämpfen der Kartoffeln bewirkt wird, der Eintritt des Dampfes geschieht, um denselben mehr zu vertheilen, nicht allein von unten, sondern auch von den Seiten des Apparates durch Ventile, welche etwa in halber Höhe der den Apparat erfüllenden Kartoffeln angebracht sind. Abweichend von dem Hollefreund'schen Apparate ist die Rühr- und Kühlvorrichtung, nämlich ohne Luftpumpe und durch eine Combination von Rühr- und Kühlvorrichtungen bewirkt. Das Rührwerk des Bohm'schen Apparates besteht nicht wie das des Hollefreund'schen aus Messern, sondern aus flachen, plattenförmigen, 4 cm im Lichten hohen Gefässen von Eisenblech (Taschen), welche an ihren Flächen messerartige Vorsprünge tragen, um die Kartoffeln durch die Umdrehungen des Rührwerks zu zerschleifen. Diese Taschen sind auf einer hohlen Axe derart angebracht, dass das Kühlwasser durch dieselben hindurchlaufen und durch die, ein Doppelrohr darstellende, hohle Axe wieder austreten kann. Die Kühlung wird auch noch dadurch befördert, dass aus einem System feindurchlocherter Röhren von aussen Wasser in feinen Strahlen auf den Apparat gespritzt wird. Nach dem Abkühlen auf Maischtemperatur wird aus einem höher stehenden Malzeinteiggefässe mit Wasser angerührtes Malz in den Bohm'schen Apparat zur Verzuckerung eingelassen. Nach Beendigung der Verzuckerung kühlt man die Maische durch fortgesetzte Circulation von kaltem Wasser in dem Rührwerke bis auf die passende Gährungstemperatur ab. [Die Maische braucht also nicht auf ein Kühlschiff (s. u.) gebracht zu werden.] Der Bohm'sche Apparat ist also nicht nur compendiöser als der Hollefreund'sche, sondern hat auch den Vortheil grösserer Reinlichkeit für sich, da jedes Zwischengefäss, welches immer die Gefahr der Milchsäurebildung in sich schliesst, fortfällt. Allerdings besitzt er den Nachtheil, dass

in ihm täglich einmal weniger gemaischt werden kann, als in dem Hollefreund'schen, weil wegen des, wenigstens eine Stunde in Anspruch nehmenden, Kühlens auf Gährungstemperatur die Maische länger in diesem Apparate verweilen muss; der Hollefreund'sche Apparat ist unmittelbar nach Beendigung der Verzuckerung zum neuen Gebrauche bereit. Der Wasserverbrauch des Bohm'schen Apparates beträgt für die Kühlung von 1 l Maischraum von Siedhitze auf Maischtemperatur $^{1}/_{3}$ l, von Maischtemperatur auf Gährungstemperatur 2 l Wasser von 11—14° C. Beim Hollefreund'schen Apparate gebraucht der Condensator allein ungefähr $^{5}/_{4}$ l Wasser pro Liter Maischraum. Der Bohm'sche Apparat ist der reinlichste von allen neueren Apparaten. — Der Henze'sche Apparat besteht aus einem einfachen stehenden eisernen Dampffass mit conischem Boden, ohne jedes Rührwerk (s. Fig. 30 links). Nachdem die Kartoffeln, wie in den beschriebenen beiden Apparaten, gedämpft sind, öffnet man einen Hahn (neuerdings ein Ventil), welcher an einem, ungf. 10 cm weiten, an der tiefsten Stelle des Dämpfers angebrachten Abflussrohr („Ausblaserohr") befindlich ist und anstatt einer runden Durchbohrung eine schlitzförmige Oeffnung hat. Ohne jede mechanische Vorrichtung, ohne jeden Zerkleinerungsapparat wird die gedämpfte Kartoffelmasse als ein fein zerstäubter, gleichmässiger Brei aus dem Dampffasse herausgetrieben. Es ist dazu ein ziemlicher Druck erforderlich. Das Ausblaserohr des Henze'schen Dämpfers mündet in einen Vormaischbottich, welcher mit Wasserkühlung (nach verschiedener Construction) versehen ist, um die Kartoffelmasse auf Maischtemperatur abzukühlen. Durch allmählichen Malzzusatz, durch Zublasen von Kartoffelmasse und fortwährendes Kühlen regelt man die Temperatur und verhindert, dass dieselbe eine für die Wirksamkeit des Malzes gefährliche Höhe erreiche. Dies ist Grundbedingung für das Gelingen. Zur Beseitigung der Wasserdämpfe (und zur Kühlung) ist der Körting'sche Exhaustor erfolgreich angewandt. Bei Benutzung des Körting'schen Exhaustors, welcher einen starken Luftstrom der dem Ausblaserohr entweichenden Masse entgegensaugt, gelingt die Abkühlung auf Maischtemperatur ohne irgend welche Verwendung von Kühlwasser. Der Henze'sche Apparat ist ein grosser Fortschritt gegen das alte Verfahren, erheischt aber grosse Vorsicht bei Regelung der Temperatur während des Ausblasens in den Vormaischbottich; seine Einfachheit in der Herstellung und der Umstand, dass eine Brennerei bei der Einführung dieses Apparates keiner durchgreifenden Aenderung bedarf, haben dem Apparate rasch Eingang verschafft. Für Kornbranntweinbrennereien hat der Henze'sche Apparat ausserdem den Vorzug, dass, da er das Korn unzerkleinert verarbeitet, der bei dem sonst nöthigen Schroten des Korns entstehende Verlust an Rohstoff vermieden wird. Eleganter und sicherer ist das Arbeiten mit dem Hollefreund'schen und namentlich mit dem Bohm'schen Apparate, welcher durch grössere Compendiösität und durch bessere Ausschliessung äusserer störender Einflüsse einen grossen Vorzug vor dem Henze'schen Apparate besitzt; aber auch der Henze'sche Apparat leistet mit geringen Mitteln bei aufmerksamer Behandlung Vortreffliches. Die Praxis hat sich fast durchweg für ihn entschie-

den. Maercker empfiehlt da, wo Ueberfluss an Wasser ist, den Bohm'schen Apparat, weil durch denselben äussere störende Ver-

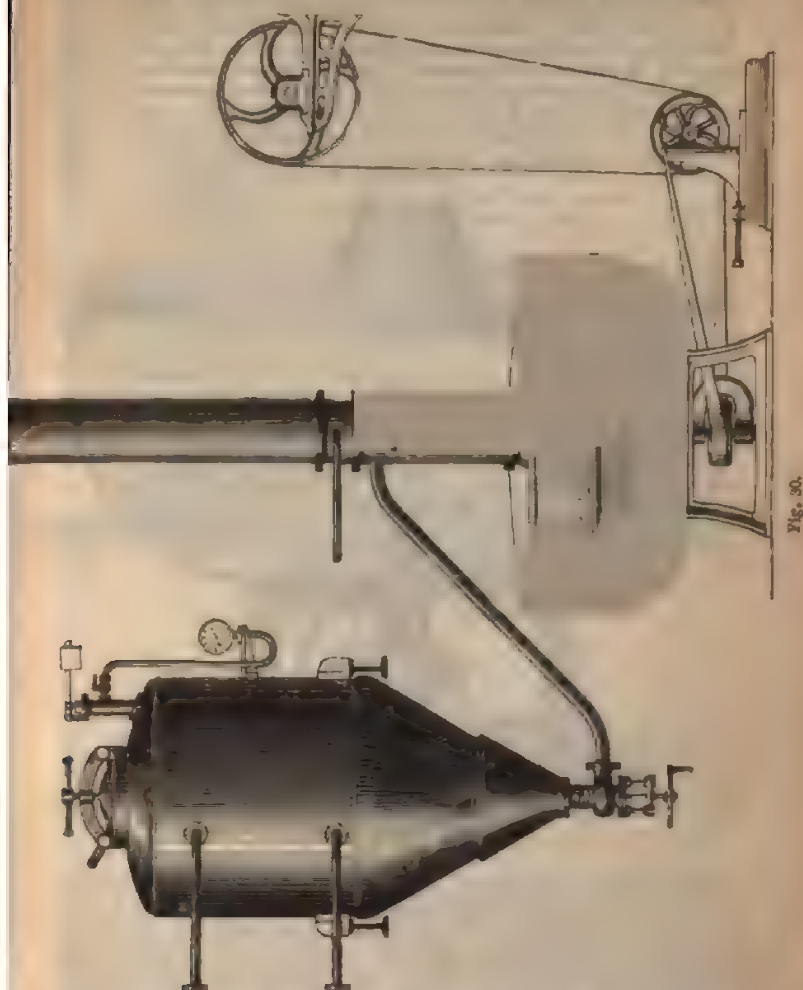


Fig. 30.

hältnisse am besten ausgeschlossen werden, wo es an Wasser fehlt, den Hollefreund'schen, und da, wo man sich vor durchgreifenden Veränderungen scheut, den Henze'schen. — Neuerdings bewährt

sich mehr und mehr der **Ellenberger'sche Vormaischbottich** zur „Nach"-Zerkleinerung der im Henze zerstampften Materialien. Er bezweckt hauptsächlich kranke, trockenfaule, gefrorene Kartoffeln, für die der „Henze" nicht ausreicht, gehörig zerkleinern zu können. Hierin ist dieser Apparat allen anderen überlegen. Die Aufschliessung ist eine fast vollständige. Aus dem Henze werden die Kartoffeln auf eine scheerenartig wirkende Zerkleinerungsmaschine (Holländer), die in dem Vormaischbottich angebracht ist, ausgeblasen und dort in einen Brei von grösster Feinheit verwandelt. Der „Holländer" besteht aus einer liegenden Walze, welche mit einem



Fig. 31.

gerippten Mantel aus Eisen versehen ist. Die Walze wird rasch an einer ebenfalls gerippten festliegenden Bodenplatte vorbei bewegt (die Rippen der Bodenplatte stehen zu denen der Walze ins Kreuz) und so die Kartoffelmasse zerrissen. Durch dieselbe Reibe vertheilt man vorher auch das zum Verzuckern bestimmte Malz sehr fein. — **Lwowsky** hat, um die Berührung der Maische mit viel Luft (wie bei Ellenberger) auszuschliessen, an Stelle des Holländers unter der Maische eine dem Holländer an Wirkung gleiche Stahlmühle angebracht (sehr bewährt). — In gleicher Weise sind Camin und

Neumann und Bohm vorgegangen. Camin und Neumann benutzen eine am Boden eines runden Vormaischbottichs angebrachte Centrifugalmühle, welche zugleich als Maisch- und Zerkleinerungswerk dient. (Ein Rührwerk fällt in Folge dessen ganz fort.) Bohm stellt eine Centrifugalmühle neben den Vormaischbottich, diese saugt continuirlich vom Boden des Bottichs Maische auf, zerkleinert dieselbe und wirft sie von oben wieder hinein. — Der neueste und dem Anscheine nach aussichtsvollste Maischapparat ist der von Paucksch, Fig. 30 (äussere Ansicht), 31, 32.*) Derselbe ist ein Vormaischbottich und kann als solcher sowohl zur Maischung von geschrotenem Korn (für Kornbrennereien und Presshefefabriken), als in Verbindung mit dem „Henze" zum Maischen von bei Hochdruck gedämpften Kartoffeln und ungeschrotenem Korn (Mais, Roggen) verwendet werden. Der Bottich ist rund und wird (Fig. 31) aus einer gusseisernen Schale $l\,l$ und einem schmiedeeisernen cylindrischen Aufsatze $m\,m$ gebildet. Auf dem Boden befindet sich das eigenthümliche Maisch- und Zerkleinerungswerk (Fig. 32). Dieses letztere ist einer Mühle zu vergleichen; es besteht aus einer festliegenden Grundplatte d, Fig. 31, und einem



Fig. 32.

Läufer a; letzterer („Flügelrad") ist auf der Welle f festgekeilt und wird durch die Riemscheibe k getrieben; er macht in der Minute 800 Umdrehungen. Durch die eigenthümliche Stellung der Flügel saugt der Apparat die in dem Bottich vorhandene Maische durch 4 in ihm an der Nabe befindliche grosse Löcher (Fig. 32 bei p) ein, wirft sie nach den Seiten heraus und ertheilt ihr eine durch die Schraffirung und die Pfeile in Fig. 31 angegebene Bewegung. Die Maischung wird also ausgeführt, ohne dass ein wirkliches Rührwerk (wie bei Lwowski und Camin und Neumann) nothwendig ist. Rings vom Umfange des Vormaischbottigs strömt die Maische dem Centrum zu und wird hier kreiselnd, indem sich in der Mitte ein Schlund bildet, nach unten gezogen. Die Bewegung ist eine äusserst heftige und doch zugleich höchst regelmässige. Um die Maische zu ver-

*) Abbildungen, sowie Beschreibung verdankt Verfasser Hrn. Dr. M. Delbrück (Ztschr. f. Spiritus-Industrie XII, 101).

hindern, in ihrer ganzen Masse eine Bewegung im Sinne des Flügelrades anzunehmen, sind in dem Bottich (auf der Zeichnung nicht sichtbare) Leisten angebracht, welche die aus dem Zerkleinerungswerk austretende Masse zwingen, ihre dem Flügelrade folgende Bewegung aufzugeben und im Sinne der Pfeile (Fig. 31) aufzusteigen. Durch diese Leisten wird der Bottich in etwa acht sich in der circulirenden Maische abzeichnende Abtheilungen zerlegt. Die Heftigkeit der Bewegung nimmt naturgemäss mit der Menge der zu bewegenden Masse ab, und je voller der Bottich wird, um so ruhiger geht die Circulation vor sich, bis endlich ein Punkt kommt bei dem die obersten Schichten an der durch die Pfeile angegebenen Bewegung nicht mehr Theil nehmen. Diesem Uebelstand hat der Erfinder durch einen höchst sinnreichen Kunstgriff abgeholfen. An der Spitze der mit grosser Geschwindigkeit sich drehenden Achse befinden sich 2 Finger (Fig. 31). Diese machen die Bewegung der Achse mit, bringen dadurch die obersten Maischtheile in rotirende Bewegung, die endlich so stark wird, dass wieder der oben beschriebene Schlund entsteht und nun neu zugegebene Maischtheile (als trockenes Malz oder als Malzmilch) in den Schlund eingezogen und so mit in die allgemeine Bewegung gezwungen werden. Wird in dieser Weise eine gründliche und in dem äusseren Bei-elegante „Maischung" vollzogen, so soll der Apparat in zweiter Linie auch als Zerkleinerungswerk dienen. Wären die Flügel des Läufers einfach rechtwinklig auf die Drehungsebene des Läufers aufgesetzt, so würde der Apparat als Bewegungsmechanismus fungiren und die Maische bei *p* eingesogen, centrifugal ausgeschleudert, ohne zwischen die Mahlflächen des Läufers und des festliegenden Kranzes gezwungen zu werden. Dies wird dadurch erreicht, dass die Flügel nicht rechtwinklig, sondern schräg zur Drehungsebene aufgesetzt sind (Fig. 32), dadurch erhalten dieselben die Function einer schiefen Ebene und treiben (schmieren, wie der Erfinder sich ausdrückt) die Maische in der Weise, wie das schief gehaltene Messer die Butter auf dem Brode vertheilt) die Maische gegen die Riefen des Grundwerkes. (Unterschied dieses Apparates von der Lwowski'schen Maischmühle.)

Die Ausbeute bei den verschiedenen Maischverfahren beträgt vom Kilo Stärkemehl: beim alten Verfahren 45 lpc. Alkohol (62,9 Proc. der theoretischen Ausbeute), beim Hollefreund'schen 51½ lpc. Alkohol (71.8 Proc. der theor. Ausb.), beim Bohm'schen 51½ lpc. Alkohol (71,8 Proc. der theor. Ausb.), beim Henze'schen 50 lpc. Alkohol (69,9 Proc. der theor. Ausb). und beim Ellenberger'schen 53½ lpc. Alkohol (74,6 Proc. der theor. Ausb.).

Kühlung. Bevor die Maische zur Gährung gelangt, muss sie jedenfalls auf die Temperatur, bei der die Gährung eingeleitet werden soll (12—14° R. bei viertägiger, 20—22° R. bei zwölfstündiger Gährung [Oesterreich]), abgekühlt werden. Dies kann da, wo man die Steuer nach der Grösse der Gährbottiche erhebt, nicht einfach durch Wasserzusatz geschehen. Die Kühlung muss ohne einen übermässig grossen Kraft- oder Wasserverbrauch in einer verhältnissmässig kurzen Zeit bewerkstelligt werden; es darf während derselben keine Zersetzung der Maische, namentlich keine Milchsäuregährung, eintreten; die Kühl-

einrichtung muss leicht zu reinigen sein, um nicht durch hängengebliebene Reste von Maische Fermente auf die nächste Maischung zu übertragen. Man bewerkstelligt den Wärmeentzug entweder durch Leitung und Strahlung an die Atmosphäre, unterstützt ihn dabei noch durch Verdunstung (Luftkühlung), oder man erreicht ihn durch Wärmeabgabe an kaltes Wasser oder Eis (Wasser- oder Eiskühlung). Die Wasser- und Eiskühlung haben gegenüber der durch Luft den Vorzug, dass sie die Bildung von Milchsäure fast ganz ausschliessen. Bei der Luftkühlung wird die Maische in grossen, flachen Gefässen (Kühlschiffen), die an einem möglichst zugigem Orte aufgestellt sind, gerührt (meist durch mechanische Einrichtungen). Vielfach unterstützt man die Verdunstung durch mechanische Ventilatoren. In eisernen Kühlschiffen ist die Gefahr der Milchsäurebildung geringer als in hölzernen. — Bei dem Treppenkühler von C. v. Siemens fliesst die Maische in dünner Schicht auf Treppen in einem eisernen Kasten herab. Ihr entgegen, empor strömt (oft durch Eis gekühlt) Wind, welchen ein seitlich angebrachter Ventilator erzeugt. Der Apparat soll sich im kleineren Betriebe bewahrt haben. — In Presshefefabriken wird gern der sinnreiche Louis Siemen'sche Centrifugalkühler gebraucht (in Kartoffelbrennereien nicht). Bei diesem fliesst die Maische auf die Mitte einer sehr rasch umlaufenden Scheibe, wird durch dieselbe zerstäubt und gegen den Mantel des Gehäuses, welches die Scheibe umgiebt, geschleudert. Sie gelangt von hier auf die Mitte einer zweiten eben solchen Scheibe und durchläuft in dieser Weise ein System von 5 derartigen Scheiben, während vermittelst eines Ventilators ein kraftiger Luftstrom ihr entgegen und an ihr vorbei geführt wird. — Die verschiedenen Wasserkühler beruhen auf dem Princip des Liebig'schen Kühlers. An diese Apparate (Röhrenkühler) wird die Anforderung gestellt (Maercker), dass sie nicht mehr Wasser als die $1^1/_2$ fache Menge des zu kühlenden Maischquantums und zwar von nicht unter 9—10° und nicht mehr als $1^1/_2$, höchstens 2 Stunden Zeit gebrauchen. Bei dem sehr verbreiteten Nägeli'schen Kühler umgiebt ein System von weiteren Röhren, zur Aufnahme des Kühlwassers, ein solches von engeren, zur Aufnahme der Maische; die Röhren sind mit einem gewissen Fall angeordnet, so dass die in das oberste Rohr eintretende Maische in den engeren Rohren durch ihre eigene Schwere nach unten strömt. — Das Kühlwasser tritt umgekehrt an dem tiefsten Punkte des Röhrensystems ein und muss durch den Druck der Wassersäule des höherstehenden Reservoirs oder einer Pumpe aufwarts getrieben werden. Viele dem Nägeli'schen Kühler gemachten Vorwürfe vermeidet der ähnlich construirte von Venuleth-Ellenberger. Er ist billiger, gedrängter, leichter zu reinigen, wirksamer, jedoch für dicke und gröbere Maische unbrauchbar. Auch bei ihm findet ein Gegenströmen von Maische (in engeren, ovalen Röhren) und von Wasser, welches sich hier in einem in Etagen getheilten Kasten befindet, statt. Ein in Kornbrennereien sehr gebräuchlicher Kühler besteht aus einem vertikal angeordneten Rohrensystem, durch welches ununterbrochen kaltes Wasser (empor) strömt, während die Maische an der Aussenwandung der Röhren herabfliesst. — Für continuir-

liche Brennereien ist Eis unentbehrlich. Man wendet dasselbe am besten in den Eisschwimmern, wie solche in Brauereien gebraucht werden (s. d.) an. —

Gährung. Theorie s. allgem. Th. d. Abschn. Betrieb. Der Gährraum muss folgende Beschaffenheit haben: Er soll eine möglichst gleichmässige, im Winter nicht zu niedrige, im Sommer nicht zu hohe Temperatur, ferner einen ungehinderten Wasserabfluss besitzen, ausserdem hell, genugend hoch, einigermassen gut gelüftet sein, und aus einem möglichst dichten Material erbaut werden (Maercker). Die Gährbottiche sind oval und aus Holz gefertigt, 150—160 cm hoch und fassen 1000—5000 l (in Italien, Frankreich und Russland bis 40000 l). Für den s. g. Steigraum (Raum für die bei der Gährung sich erhebende Masse) sind $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ (bei dem neueren Maischverfahren) des Gährungsraumes zu rechnen. Die Grenze der Concentration der Würze beträgt 24—25° B. Unter 16° B. herabzugehen (nur bei Fabrikatssteuer möglich) empfiehlt sich nicht.

Einleitung der Gährung. Dieselbe geschieht durch Zusatz von Hefe. Ursprünglich wurde hierzu Bierhefe, welche ja in der Brauerei als Nebenerzeugniss gewonnen wird, verwandt. Da diese aber nur für Kleinbetrieb möglich ist, so erzeugt man jetzt allgemein in den Brennereien selbst die s. g. Kunsthefe. [Es existirt eine Unzahl s. g. Heferecepte von grösserem und geringerem Werthe, auf welche einzugehen hier nicht der Ort ist.] Bei der Darstellung von Kunsthefe handelt es sich um eine möglichst starke Vermehrung der Hefepflanze (und nicht der gährungerregenden Kraft). Dazu sind erforderlich: 1) organische Nahrstoffe, 2) mineralische, 3) Sauerstoff. Man theilt die Kunsthefen allgemein ein in Malzhefen und Schlampehefen. Malzhefe. Von den organischen Nahrstoffen (man verwendet allgemein Grünmalz) werden die stickstofffreien (Stärkemehl) durch Diastasirung löslich gemacht und in Dextrin und Maltose übergeführt. Die stickstoffhaltigen (eiweissartigen) werden durch „Peptonisirung" (Eiweissverdauung) in Lösung gebracht und dadurch diffusibel, d. h. für die Hefe assimilirbar gemacht. Diese Peptonisirung bewirkt ein neben der Diastase beim Keimungsprocess entstehendes Ferment. Da dasselbe nur in saurer Lösung wirkt, so ruft man in der verzuckerten Maische absichtlich Milchsäurebildung, welche am ausgiebigsten bei 30—37$^1/_2$° R. stattfindet, hervor. Die Bildung eines Ueberschusses von Säure ist kaum zu befürchten. Ein Ersatz der kostspieligen Milchsäure durch eine billigere und gefahrlosere Säure hat sich noch nicht eingebürgert; Salzsäure ist ungeeignet, Schwefelsäure schon eher brauchbar. Nach erfolgter Säuerung der Hefenmaische wird dieselbe noch etwa 22 Stunden auf 30° R. erhalten, da erst dann die Peptonisirung eigentlich beginnt. Im Anfang der Campagne macht die „Säuerung" Schwierigkeiten, da es noch an „Infectionsherden" fehlt; man setzt der Maische dann entweder Weinsäure oder Phosphorsäure (1 %) zu oder inficirt das Hefegut, die Hefekammer und Hefegefässe künstlich mittelst saurer Milch. Nach Beendigung der Verzuckerung und Säuerung wird die Hefemaische mittelst eingesetzter Kühler auf 12—14° R. abgekühlt und,

beim Beginn der Campagne durch Presshefe, nachher stets durch selbsterzeugte Mutterhefe in Gährung gebracht. Dieselbe dauert 10—14 Stunden. Die Vergährung darf, um kräftige Pflanzen zu erzielen, nicht zu stark sein. — *Schlampehefe.* Es ist Delbrück's Verdienst, die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Schlämpe zur Kunsthefeerzeugung herangezogen und dadurch eine Ersparniss an Malz ermöglicht zu haben. Die stickstofffreien Nährstoffe (Maltose und Dextrin) verwendet er in Gestalt von gewöhnlicher süsser Maische; das geeigneteste Verhältniss von süsser Maische zu Schlämpe ist 3 : 2. — — Die Vermischung der Hefe mit der in Gährung zu versetzenden Maische geschieht am besten im letzten Abschnitte der Kühlung der letzteren, sobald eine Temperatur von 16—22° R. erreicht ist. Entweder mischt man die Hefe gleich der ganzen Maischemenge zu, oder man versetzt, um eine bessere Mischung zu erzielen, erst einen Theil der letzteren in Gährung (Vorstellen) und giebt diesen alsdann zur Hauptmenge. — Die günstigste Temperatur zum Beginn der Gährung (Anstellen) liegt bei 15°. Bei höherer Temperatur ist Gefahr einer zu starken Erwärmung und deshalb der Milchsäuregährung vorhanden.

Verlauf der Gährung. Beim Beginn derselben bildet sich zuerst ein leichter weisser Schaum von Kohlendioxydbläschen, welche auch bald die Hülsen und Treber in die Höhe treiben, und so eine in lebhafter Bewegung befindliche starke Decke bilden. Hat sich zu viel Kohlendioxyd unter der Decke gesammelt, so bricht es zuweilen durch, „es poltert, durchwogt sich". Die Temperatur steigert sich dabei um durchschnittlich 15°, sie darf nicht höher als 30° C. kommen. Allmählich nehmen die Erscheinungen wieder ab, nach 48 Stunden ist die Gährung beinahe, nach 72 Stunden ist sie vollständig beendet. — Man unterscheidet verschiedene Formen der Gährung. Bei der *Deckengährung* (eigenthümlich für Melasse) bildet sich eine Decke auf der Oberfläche (für Kartoffelmaische ist dies Verhalten, weil es ein Zeichen für ungenügende Bewegung, unerwünscht). *Steigende und fallende Gährung* tritt bei dickflüssiger Maische mit geringem Zuckergehalte ein. *Wälzende Gährung* ist im allgemeinen die beste. *Schaumgährung* wird als Krankheit betrachtet. — In der Hauptgährung vergähren $^2/_3$—$^3/_4$ des gährungsfähigen Materials. Beim alten Maischverfahren entziehen sich 11—12 Proc. des eingemaischten Materials überhaupt der Gährung, beim neuen 5 Proc. weniger.

Unter *Reinlichkeitsziffer* der Gährung versteht Maercker die Zahl, welche ausdrückt, wie viel (in Procenten ausgedrückt) von dem der Gährung anheimgefallenen Materiale wirklich in der Richtung der reinen, alkoholischen Gährung zersetzt wurde; die Differenz gegen 100 ergiebt die Mengen, welche eine anderweitige Zersetzung erfuhren, und dadurch Verluste herbeiführten. Solche Verluste sind bedingt durch: 1) Nebengährungen (Milchsäure-, Essigsäure-, Aldehydgährung, Fuselölbildung), 2) dadurch, dass Hefe direkt Zucker unter Sauerstoffaufnahme zu Kohlendioxyd oxydirt, 3) dass Alkohol verdunstet, 4) dass Zucker zum Hefewachsthum verbraucht wird. — [Durch Mangel an Reinlichkeit wird in den Brennereien am schwersten gesündigt. Jedenfalls ist das längere

Aufbewahren der gegohrenen Maische vor der Destillation unter allen Umständen schädlich.]

Destillation. Uebersicht. Die Abscheidung des Alkohols aus der Maische beruht auf der Flüchtigkeit des ersteren und auf der Verschiedenheit im Siedepunkte des Alkohols und der neben ihm in der Maische noch vorhandenen anderen flüchtigen Stoffe wie Wasser, höhere Homologe des Aethylalkohols: wenn stärkemehlhaltige Stoffe verarbeitet werden, besonders Amylalkohol, ferner Aether, Aldehyd u. s. w. Aldehyd siedet bei 21°, Aether bei 35,5°, Alkohol bei 78°, Wasser bei 100°, Essigsäure bei 118°, Fuselöl (Amylalkohol) bei etwa 132°. — Wenn 1/3 vom Volum der Maische (genau 34,769 Vol.-Proc. Maercker) abdestillirt ist, enthält der Rückstand keinen Alkohol mehr. — Die neben dem Alkohol übergehenden Verbindungen lassen sich zum Theil durch getrenntes Auffangen der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Destillate von ihm abscheiden; vollständig gelingt dieses (wie bei allen Destillationen) nur durch öftere Wiederholung des Processes (fractionirte Destillation). Vermittelst dieser gelangt man in der Praxis zu einem Alkohol mit 40 Proc. Wasser. [Alkohol und Wasser ziehen einander an. Alkoholdampfblasen wirken ferner wie ein durch die Flüssigkeit getriebener Luftstrom, welcher mechanisch von den andern flüchtigen Verbindungen mit hinwegführt.] — Zur wissenschaftlichen Leitung und Ueberwachung der Destillation fehlt vorläufig jede Grundlage, da Untersuchungen darüber noch nicht angestellt sind (Maercker). Maercker zieht aus den von ihm gemachten Berechnungen folgende Schlüsse: a) Die Gewinnung gleicher Alkoholmengen auf dem Wege der (einfachen) Destillation ist aus concentrirteren Maischen billiger als aus verdünnten. b) Die Gewinnung der letzten Theile von Alkohol aus Maischen vollzieht sich weit langsamer und mit grösserem Wärmeaufwande als diejenige der ersten. c) Man kann auf dem Wege einer einmaligen, fractionirten Destillation einen Theil der Destillate in ziemlich hochprocentiger Mischung erhalten. [Man kann aus einer 10 Proc. Alkohol enthaltenden Flüssigkeit mehr als die Hälfte des Alkohols, nämlich von 100 Theilen 55,3 als ein Destillat von 50 Proc. Alkoholstärke, von 100 Theilen etwa 90 aber als ein Destillat von 40 Proc. Alkoholstärke gewinnen; erst die zuletzt übergehenden Theile bewirken eine solche Verdünnung, dass durch die mit übergerissenen Wassermengen die Stärke des Destillats auf 28,8 Vol.-Proc. sinkt. Hierauf beruht die bei der alten Methode der Destillation geübte Praxis, die zuerst übergehenden Destillate, den „Vorlauf" gesondert aufzufangen, um einen stärkeren Alkohol zu erhalten.] d) Durch öftere Wiederholung der Destillation (Rektifikation) erhält man ein an Alkohol immer reicheres Destillat. e) Die Reinigung und Verstärkung des Alkohols durch Rektifikation hat ihre Grenze bei

einem Gehalt des Destillats von 95—96 Proc. — Demnach ist eine öftere Wiederholung der Destillation (Rektifikation, Bd. I, 11) erforderlich. Ein bedeutender Fortschritt wurde in der Spiritusfabrikation dadurch erzielt, dass man die bei der ersten Destillation abfallende und bis dahin verloren gegangene Wärme zur Vorwärmung der zu destillirenden Maische, namentlich aber für die späteren Destillationen selbst nutzbar machte, und zwar dadurch, dass diese gewissermaassen in jene eingeschaltet wurden (zusammengesetzte Destillation, zuerst von Pistorius ausgeführt). Für die Destillation von 1000 kg Maische (mit 10 Proc. Alkohol) werden statt 682 536 W. E. (früher) jetzt nur 309 720 erforderlich und man gewinnt gleichzeitig ein alkoholreicheres Produkt (42,1 Vol.-Proc. jetzt, gegen 28,8 früher). — Neben der Rektifikation verwendet man, da durch diese allein ein hinreichend starker Spiritus nicht zu erzielen ist, noch ein anderes Verfahren, die Condensation oder Dephlegmation (Bd. I, 11). Der aus dem Kessel entwickelte Dampf wird hierbei soweit abgekühlt, dass der Alkoholdampf noch flüchtig bleibt, dass die ihm beigemischten, höher siedenden Verbindungen (Wasser, Fuselöl) aber verdichtet werden.

Apparate. Die zahlreichen Destillationsapparate bestehen aus folgenden Haupttheilen: 1) dem Kessel, in welchem die Entgeistigung der Maische stattfindet (Blase), 2) den Kühlvorrichtungen, in denen der Alkoholdampf wieder verflüssigt wird, 3) dem Apparate zur Rektifikation und 4) dem zur Dephlegmation, 5) dem Vorwärmer, in welchem die zur Destillation gelangende Maische durch den aus der Blase entweichenden Alkoholdampf vorgewärmt wird. Ausser den 6) Vorrichtungen zur Zuführung der Maische und 7) zum Abfliessen des Spiritus und der Schlämpe kommen dann mitunter noch 8) solche in Betracht, welche die unvermeidlichen Schwankungen im Betriebe selbstthätig auszugleichen bestimmt sind. — Im folgenden sollen zunächst die verschiedenen im Gebrauch befindlichen Constructionen dieser einzelnen Theile besprochen werden, um dann hieran eine kurze Beschreibung der wichtigsten Destillationsapparate, zu denen man jene zusammengesetzt hat, zu knüpfen.

1) Die Blase bestand früher aus einem Kessel, der ursprünglich direkt geheizt, später durch einströmenden Dampf erwärmt wurde. Man verwandte dann 2 Kessel (*A* und *B*) nebeneinander (Wechselapparat). Die aus dem einen, durch eingeleiteten Dampf erwärmten,

Kessel (A) entweichenden Dämpfe durchströmten zunächst den anderen, gleichzeitig mit Maische beschickten, aber noch nicht geheizten B, und leiteten dadurch in diesem die Destillation ein. War die Maische in A entgeistigt, so wurde diese Blase entleert und neu beschickt und nun B direkt (durch einströmenden Dampf) geheizt; die aus B entweichenden Dämpfe gingen zunächst nach Blase A, welche frisch mit Maische beschickt war und so fort. — Bei den **neueren**, continuirlichen Apparaten ist die Blase meist durch den **Säulen- oder Colonnenapparat**, welcher von Savalle construirt und zunächst in Frankreich für dünne Maischen angewandt wurde, verdrängt. Die Colonne oder Säule (A Fig. 34 s. d. eingelegte Tafel) besteht aus einer Reihe von säulenförmig übereinandergestellten kleinen Blasen oder Abtheilungen (II, III, IV, V u. s. w.), welche die abzutreibende Maische von oben herab durchfliesst, während der Alkoholdampf ihr entgegen, emporsteigt. Jede Abtheilung besitzt s. g. Uebersteigerohre (a_2, a_3, a_4 u. s. w.) zum Abfluss der Maische in die nächste Abtheilung, sobald sie in dieser eine gewisse Höhe (8 cm) erreicht hat. In je zwei aufeinander folgenden befinden sich die Uebersteigerohre an entgegengesetzter Seite (z. B. a_2 und a_3). Ausserdem ist im Mittelpunkt einer jeden Abtheilung ein Rohrstutzen (s. Fig. 34) angebracht, durch welchen der Alkoholdampf emporsteigt. Damit er hierbei die Maische in ihrer ganzen Höhe durchdringe, ist jeder solcher Rohrstutzen mit einem Art Hut (Prellkapsel) überdeckt, welcher den Dampf nöthigt, an der tiefsten Stelle jeder Abtheilung innerhalb der Flüssigkeit auszutreten. In die unterste Abtheilung (XIV) wird reiner Wasserdampf geleitet, derselbe begegnet einer fast schon entgeistigten Maische, entzieht dieser die letzten Reste Alkohol und steigt durch die einzelnen Abtheilungen, in denen er immer alkoholreicheren Flüssigkeiten begegnet und sich auf Kosten dieser immer mehr an Alkohol anreichert, empor; in der obersten trifft der sehr alkoholreiche Dampf mit ganz frischer, also alkoholreichster Maische zusammen und entzieht dieser die ersten Theile Alkohol, indem er sich selbst dabei vollständig sättigt; die herabfliessende Maische wird in dem gleichen Maasse alkoholärmer. — Die **Savalle'schen Säulen** enthalten an Stelle der Rohrstutzen mit Prellkapseln einfach Löcher in den Böden der Abtheilungen, eine Einrichtung, die für dünne Maischen zulässig, bei Verarbeitung dicker (wie in Deutschland) aber leicht eine Verstopfung veranlassen würde. [In neuerer Zeit kehrt man mitunter wieder zu den alten Blasen zurück (z. B. **Apparat von Wernicke** zu Halle), da die Entgeistung der Maische durch die Colonnen nicht immer ganz vollständig erfolgen soll.] — Die Colonne von Ilges (**Ilges' Apparat**) beschreibt Maercker wie folgt: Dieselbe besitzt eine ganz eigenartige Form, indem sie nicht aus zahlreichen einzelnen, durch Uebersteigerohre verbundenen, Abtheilungen, sondern aus einer durch die Maische vollkommen erfüllten Säule besteht, in welcher die zu entgeistende Maische von oben nach unten wandert, um an dem tiefsten Punkte als vollkommen entgeistete Schlampe entleert zu werden. Um den Weg der Maische beim Abwärtssteigen und des Dampfes beim Aufwärtssteigen zu verlängern, befindet sich in der Maischsäule eine Anzahl von Einsätzen, welche im Wesentlichen aus eisernen Tellern bestehen, die mit vielen

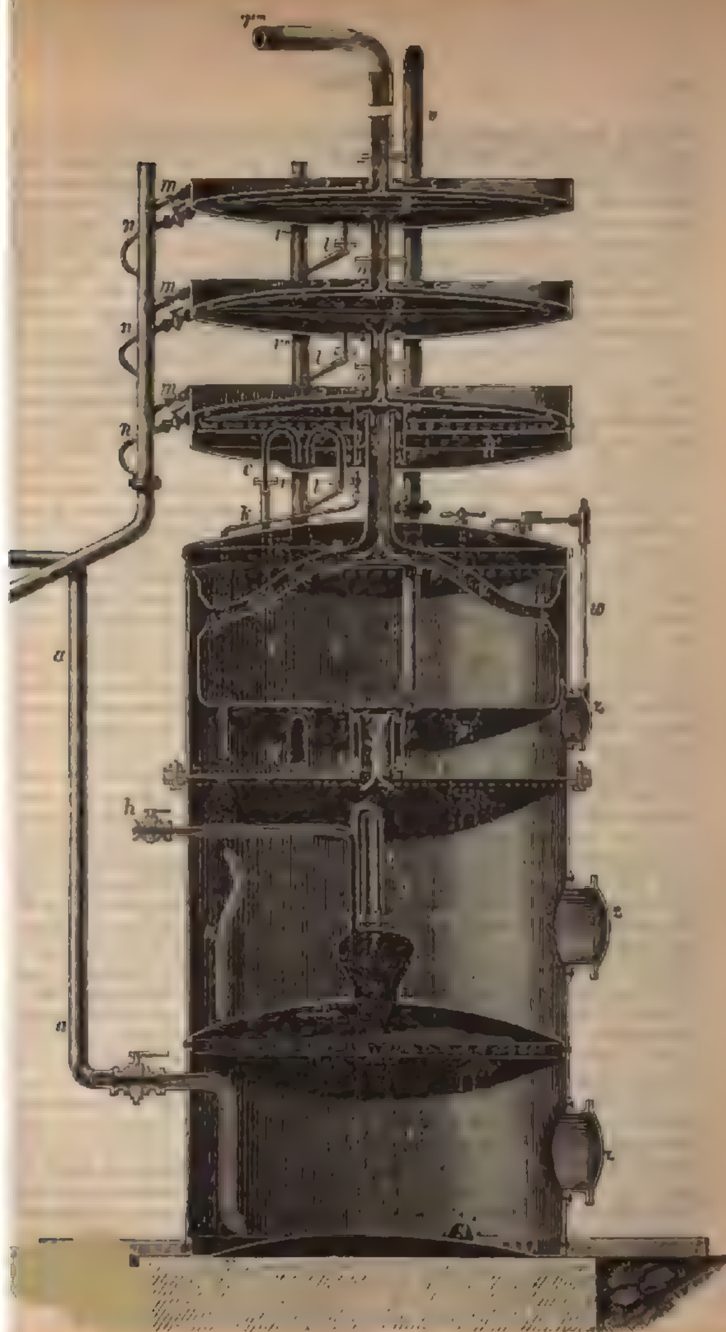


Fig. 88.

Löchern zum Durchströmen des Dampfes versehen und so vertheilt sind, dass die Maische abwechselnd nach der Mitte und dem Umfang der Säule gelenkt wird, während der Dampf sie möglichst fein durchzieht. — Aehnlich ist die Colonne der Gebr. Siemens construirt. — C. von Siemens lässt den Dampf, um seine Wirkung auf die Maische besser auszunutzen, aus schnell rotirenden, mit feinen Oeffnungen versehenen Röhren in die Maische austreten. Derselbe durchpeitscht auf diese Weise die Maische. — Auch hat C. von Siemens einen Centrifugaldestillirapparat (nach dem Princip des Centrifugalkühlers von L. Siemens) construirt. Die Destillirsäule enthält eine Reihe (9) rasch rotirender, horizontal stehender Scheiben, auf deren oberste die vorgewärmte Maische zunächst fällt. Sie wird hier gegen die inneren Wandungen des Säulenmantels geschleudert, gelangt von diesen durch einen Trichter auf die Mitte des nächstfolgenden Tellers u. s. f. — Alle diese Apparate arbeiten vorzüglich.

2) Die alten, ursprünglichen Kühlvorrichtungen, bei denen der Alkoholdampf einfach ein Schlangenrohr, welches in einem Fasse mit Wasser lag, durchzog, sind der unbequemen Grösse wegen durch Apparate (*D* Fig. 34) verdrängt, welche eine den Condensatoren (s. u.) ähnliche Construction besitzen. Der Alkoholdampf durchzieht zahlreiche Röhren, die rings von Wasser umgeben sind; an Stelle dieser Röhren befindet sich auch häufig ein ringförmiger Cylinder (Ringkühler). C. von Siemens verwendet (bei seinen Apparaten) eine dem Nägeli'schen Maischkühler ähnliche Einrichtung. das Schlangenrohr, in dem sich die Alkoholdämpfe verdichten sollen ist von einem weiteren umgeben, in welchem das Kühlwasser emporsteigt, während die Dämpfe bzgw. das Destillat (in entgegengesetzter Richtung) hinabfliessen.

3) Die Apparate zur Rektifikation beruhen darauf, dass der aus der Blase entweichende Alkoholdampf gezwungen wird, ein oder mehrere Gefässe, in denen sich bereits verdichteter Alkohol befindet, zu durchströmen und diesen dadurch zum Sieden zu bringen. Die Einrichtungen gleichen denen der Destillationsapparate. Während man früher, wie für jene, Blasen benutzte, bedient man sich jetzt allgemein der Colonnen (*B* Fig. 34). — Die Ilges'sche Rektifikationssäule bildet einen einzigen, mit kleinen Porzellankugeln angefüllten Hohlraum. Die condensirte Flüssigkeit wird auf diese Weise (über einer grossen Oberfläche) sehr fein vertheilt und daher um so vollständiger rektificirt. — Bei C. v. Siemens Rektifikator durchstreicht der Alkoholdampf nicht die zu rektificirende Flüssigkeit, sondern bläst auf dieselbe, wodurch einmal ein Mitreissen von Flüssigkeit vermieden und dann der Druck in der Colonne vermindert wird.

4) In den Dephlegmatoren trennt man die höher siedenden Produkte (Wasser und Fuselöl) von dem Alkohol zunächst nicht vollständig, sondern nur vorwiegend und gewinnt so einen schwachen Alkohol (Phlegma) der bei zwei- bis dreimaliger Wiederholung des Vorganges ganz entgeistigt wird. — Die ursprüngliche (Pistorius'sche) Form des Dephlegmators ist bei allen Pistorius'schen Apparaten beibehalten worden. Der Pistorius'sche Dephlegmator (*B*, *B*, Fig. 33)

besteht aus 3 übereinander befindlichen linsenförmigen Kupfergefässen, welche oben mit einem Rande versehen sind, damit man Wasser zur Kühlung auffliessen lassen könne. Im Innern jedes „Beckens“ ist ein Schirm in der Art angebracht, dass der unten (von y') eintretende Dampf sich an diesem hin, um ihn herum und an der gekühlten Fläche hinschieben muss, um eben dadurch die Zerlegung in (flüssiges) Fuselöl und (dampfförmigen) Alkohol zu erfahren. — Bei neueren Verfahren werden Röhrencondensatoren (*C* Fig. 34) verwandt. Man lässt in jüngerer Zeit die Dämpfe durch die Condensatoren „abwärts steigen“, weil sie beim Emporsteigen leicht einen Theil der in den Röhren condensirten Flüssigkeit, welche ja den Dämpfen entgegenströmt, mechanisch mit fortreissen. C. von Siemens hat eine besondere Gattung Röhrencondensatoren construirt, die trotz ihrer vortrefflichen Leistung nicht allgemein eingeführt sind. Bei diesen ist über jedes Condensationsrohr ein weiteres Rohr gleichsam herübergestülpt. Diese weiteren Röhren sind unmittelbar von Wasser umgeben. Die in den engeren Röhren aus der Blase emporsteigenden Dämpfe gleiten nebst der verdichteten Flüssigkeit an der gekühlten Innenwandung der umgebenden weiteren Röhren hinab. — Auch in gekühltem Wasser liegende Schlangenröhre, von deren tiefsten Punkten das Phlegma abgeführt wird (Cellier-Blumenthal), sowie Combinationen von Vorwärmer und Dephlegmator (die Maische wirkt in diesem Falle an Stelle des Wassers) werden angewandt.

5) Wichtig wegen der durch sie herbeigeführten Wärmeersparniss sind die Vorwärmer. Man benutzt meist die aus dem Rektifikator entweichenden Dämpfe zum Vorwärmen der Maische und erreicht dabei gleichzeitig schon eine Dephlegmation; vielfach wird auch der Dephlegmator (*C* Fig. 34) anstatt mit Wasser mit Maische beschickt und stellt so eine Combination von Vorwärmer und Dephlegmator dar. In neuester Zeit (Gebr. Siemens, Charlottenburg) benützt man mitunter die (continuirlich ablaufende) Schlampe zum Vorwärmen.

6) Die Zuführung der Maische zum Destillationsapparat geschieht durch Pumpen mit direktem Dampfbetriebe. — 7) Die Abflussvorrichtung des fertigen Destillates ist so eingerichtet, dass unter einer Glasglocke in dem abfliessenden Spiritus stets ein Alkoholometer und ein Thermometer schwimmt, so dass man fortwährend die Stärke desselben beurtheilen kann. Savalle hat dem „Abfluss“ sogar eine derartige Construktion gegeben, dass aus dem Drucke, den der Alkohol in dem Gefässe erzeugt, in welchem man seine Stärke abliest, annähernd auf die Menge des Destillats geschlossen werden kann. — Der Abfluss der „entgeisteten“ Maische geschieht entweder durch zeitweilige Oeffnung eines entsprechenden Hahnes oder selbstthätig durch eine den Regulatoren ähnliche Einrichtung. Eine Holzkugel, welche den Abfluss (ausserhalb der Blase) verschliesst, besitzt gerade ein solches Gewicht, dass sie sich hebt und somit den Ausfluss gestattet, wenn die Maische in der untersten Abtheilung diejenige Höhe erreicht hat, bei der eine Entleerung erforderlich wird. — An den neueren Apparaten ist vielfach ein „Prober“ zur Prüfung darauf angebracht, ob die

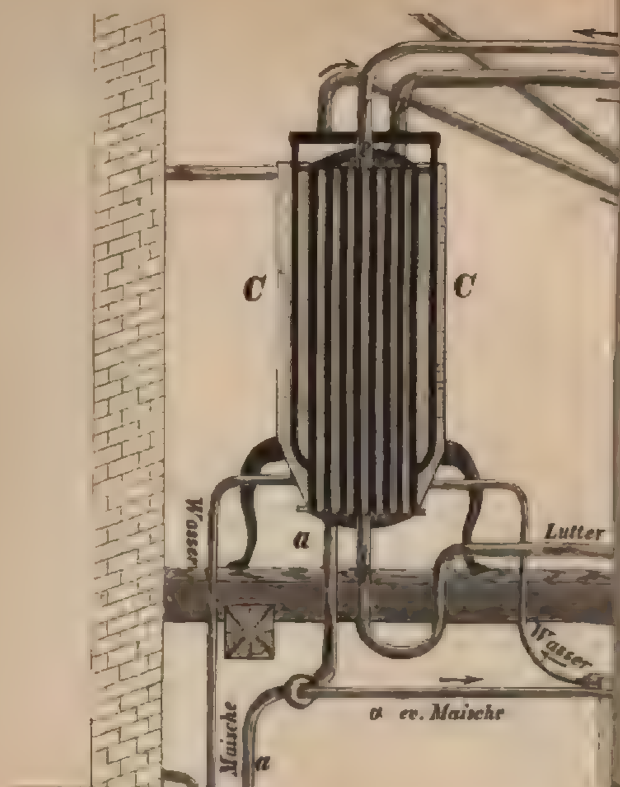
Maische vollkommen entgeistigt sei. Ein solcher Apparat stellt einen Destillationsapparat im Kleinen (aber ohne Blase) dar.

8) Sinnreiche Regulatoren sowohl für den Dampfzufluss (zur Maische) wie auch für den Wasserzufluss (zum Kühler) sind namentlich von Savalle erdacht und eingeführt. Dieselben werden jetzt meist nur für die Rektifikation angewandt; sie empfehlen sich aber auch sehr für die erste Destillation. Sie beruhen alle auf dem bekannten Princip, dass der zufliessende Dampf oder das zufliessende Wasser auf einen Wasserspiegel drücken, dass dieser Druck sich auf einen „Schwimmer“ fortpflanzt, welcher mit dem den Zufluss regelnden Hahn derart durch einen Hebel verbunden ist, dass er beim Steigen (in Folge der Zunahme des Druckes) die Zuflussöffnung kleiner macht, beim Fallen dieselbe dagegen vergrössert. Bei dem, dem Savalle'schen nachgebildeten, Ilges'schen Regulator steht der Schwimmer nicht durch einen Hebel, sondern durch eine Kette mit dem Hahne in Verbindung.

Während früher zur Herstellung der Destillirapparate allgemein Kupfer angewandt wurde, bedient man sich jetzt vielfach des Gusseisens, für kleinere Brennereien theilweise auch des Holzes (v. Siemens-Hohenheim), ja mitunter werden sogar steinerne Apparate verwandt. Die Erfahrungen über die Haltbarkeit des Eisens sind sehr verschieden; vermuthlich ist ein grobkrystallinisches Eisen weniger widerstandsfähig als ein derberes oder feinkrystallinisches. — Alle Theile welche die Wärme schlecht leiten sollen (Condensationsröhren, Röhren oder Flächen der Kühlapparate und Vorwärmer) meist auch die Rektifikationssäule, macht man der bessern Wärmeleitung dieses Metalls wegen allgemein aus Kupfer.

Kurze Beschreibung der wichtigsten Destillationsapparate. [Es sollen hier der Uebersichtlichkeit wegen sämmtliche überhaupt in dem Buche zu behandelnden Apparate, welche für die Destillation alkoholischer Flüssigkeiten in Betracht kommen, besprochen werden, demnach auch diejenigen, welche nur für eine bestimmte Gattung von Rohmaterial z. B. nur für Kartoffelmaische verwendbar sind.] Der Pistorius'sche Apparat (der erste zusammengesetzte Apparat mit Vorwärmung der Maische, Rektifikation und Dephlegmation) ist noch heute in vielen mittleren und kleineren Brennereien im Betriebe, in den grösseren wurde er durch die continuirlichen Apparate überflügelt. Bei der ursprünglichen Anordnung fanden sich die in Fig. 33 zu einer Säule vereinigten Theile nebeneinnnder. Durch die säulenförmige Anordnung (Säulenapparat) ist nicht nur an Raum, sondern auch an Wärme gespart. Man gewinnt durch einmalige Destillation einen 80—85-procentigen Spiritus. Der Apparat arbeitet wie folgt: Er besitzt zwei Blasen. Die Heizung geschieht, da hier meist Dickmaischen verarbeitet werden, durch direkten Dampf, der in die unterste Blase (durch *a*) eintritt. Aus dieser erheben sich die Dämpfe in die darüber liegende Blase (*O*) und dann (durch *y*) in den Rektifikator oder Lutterkasten (*R*), ein sich unmittelbar unter dem sogen. Vorwärmer (*V*) befindendes Gefäss, in dem der Dampf sich durch die direkt darüber (in *V*) befindliche Maische, die anfangs noch kalt ist, zu „Lutter“ (*f*) verdichtet. Die Einrichtung ist so ge-





C
C
Wasser
a
Lutter
Wasser
a ev. Maische
Maische
a

troffen, dass die folgenden Dämpfe diesen Lutter (*f*) durchstreichen müssen, ihn daher erhitzen und destilliren, also rektificiren. Der rektificirte Alkoholdampf umzieht (in der Richtung der Pfeile) den Vorwarmer (*V*), warmt diesen vor und kuhlt, bezw. dephlegmirt sich zum Theil schon hier. Er gelangt durch *y'* in den Beckenapparat *R'*, dann weiter nach *B*, *B'* und von hier durch *Tm* in den Kühler. — Die sogenannten continuirlichen Colonnenapparate stammen aus Frankreich (Savalle), wo man nur dünne Maische verarbeitet. Der gebrauchlichste, in Deutschland zuerst von Gebr. Avenarius eingeführte (Zeichnung nach Wernicke, Halle) besteht aus einer Saule zum Entgeisten der Maische (*A*), Fig. 34, einer Rektifikationscolonne (*B*), dem Condensator und Vorwarmer (*C*), der Kuhlvorrichtung zum Verdichten des überdestillirten Alkohols (*D*), der Maischpumpe (*E*), um die Maische aus den Reservoirs herzubringen, dem Spiritusabflusse (*F*) und dem Gefasse, in welches die Schlampe aus der Saule (*A*) entleert wird (*G*). Der Gang des Betriebs ist aus der Zeichnung und den in dieser gemachten Angaben verstandlich. Bei den alteren Apparaten befand sich die Rektifikationscolonne unmittelbar auf der Destillationssaule, die fuselhaltige Flussigkeit floss immer wieder zur Maische zuruck und machte diese dadurch immer fuselhaltiger. Durch Aufstellung der beiden Apparate nebeneinander ist diesem Uebelstande begegnet. — Wernicke hat auch einen Apparat erbaut (der vortrefflich arbeiten soll), bei dem die Rektifikationssäule mit den alteren Destillirblasen (zur vollstandigen Entgeistigung der Maische) verknüpft wird. Der Apparat besitzt ausserdem zwei besondere, kleinere Blasen zum Abtreiben der Lutter. — Beim Ilges'schen Apparat weichen fast sammtliche Theile von der gewöhnlichen Construction ab, ausserdem arbeitet derselbe mit Regulatoren (Princip Savalle) und ist daher unabhangiger von der Aufmerksamkeit des Brennmeisters. — Eine grosse Zukunft vermöge seines anerkannt geringen Warmeverbrauches (nur 25 Proc. mehr als theoretisch erforderlich), seiner Leistungsfahigkeit (90 bis 92 Volpc. Alkohol) und seiner Leichtzerlegbarkeit (wichtig fur Reparaturen) besitzt der eigenthümliche Apparat der Gebr. Siemens (Charlottenburg). Derselbe ist sehr compendios; er besteht nur aus 2 Gefässen bezw. Saulen. In die erste, längere, wird am untersten Ende die Maische durch ein Schlangenrohr mit sehr grosser Oberfläche eingeführt und emporgedrückt. Dies Schlangenrohr ist stets von fortwahrend abfliessender Schlampe umgeben, deren Warme so zur Vorwärmung der Maische (auf 60° C.) Verwendung findet. Wahrend des Eintritts der letzteren in den oberen Theil der Destillationssaule (durch ein ausserhalb derselben angebrachtes weites „Dampfrohr") wird in sie hinein Dampf gespritzt, wodurch sie fast zum Sieden kommt. Die Destillationssaule gleicht der Ilges'schen, man verwendet direkten oder Retourdampf; die Entgeistung ist eine vollstandige. Die Spiritusdämpfe erheben sich zunachst in die Rektifikationssaule, welche auf der Destillationscolonne steht und gleiche Construction hat, und steigen aus dieser in den, den Gipfel dieser ersten Saule bildenden Dephlegmator. Sie treten nun in den zweiten, weit kurzeren Apparat, den Kühler. — C. von Siemens-Hohenheim hat den Pistorius'schen Apparat

verbessert, ferner einen Wechselapparat und endlich den (vorhin im Princip schon erklarten) Centrifugal-Destillirapparat construirt. Der verbesserte „Pistorius" hat die Vorzuge, dass die Destillationssäule und der Vorwärmer aus Holz (mit gusseisernem Boden) ge-

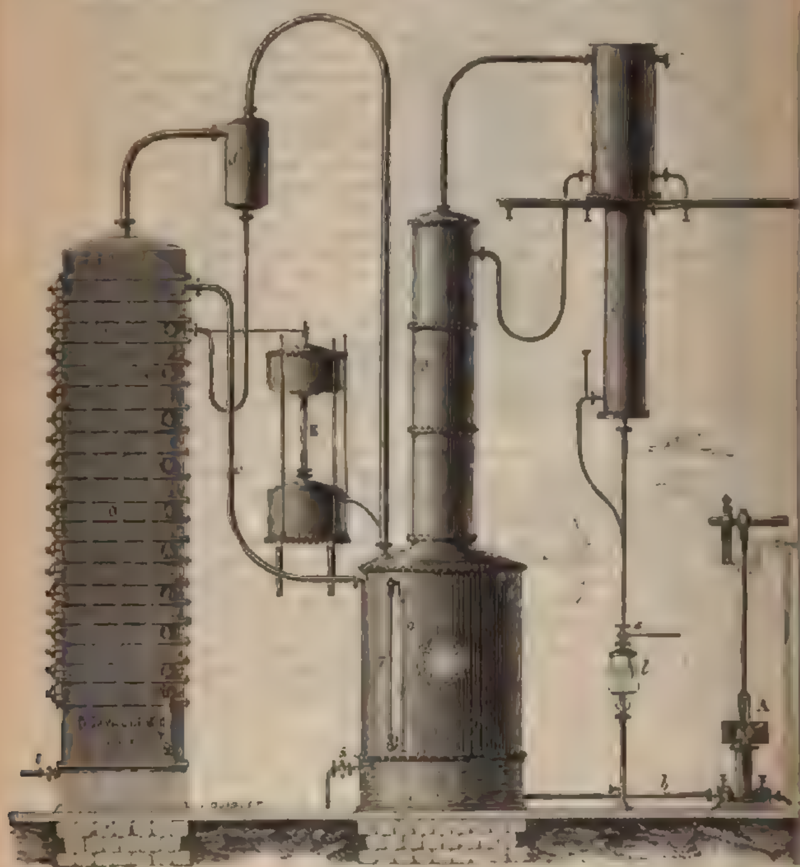


Fig. 35.

fertigt sind, dass die Dampfausströmung in die Destillationsblase durch zahlreiche, in Bewegung befindliche Oeffnungen erfolgt, wodurch eine Durchpeitschung und damit vollkommenere Entgeistung der Maische erreicht wird, ferner geschieht die Rektifikation durch

Daraufblasen und nicht durch Einleiten des Alkoholdampfes in den Lutter, endlich besitzt der Apparat den vorhin ausführlich besprochenen Dephlegmator. — Die Savalle'schen Apparate, sämmtlich nur für Dünnmaischen geeignet, haben Destillationscolonnen von viereckigem Querschnitte. Die einzelnen Abtheilungen besitzen einen Siebboden (zum Aufsteigen des Dampfes) und ein Ueberfallrohr (für die herabsteigende Maische), die Alkoholdämpfe durchströmen vor ihrem Eintritte in den, neben der Destillationssäule befindlichen, Condensator, ein kleines Gefäss, in dem mitfortgerissene Maischtheile sich absetzen, um in den Destillationsapparat zurückzufliessen. Gleich unter dem Dephlegmator befindet sich der Kühlapparat, ein Dampfdruckregulator überwacht den Betrieb. In neuerer Zeit leitet Savalle nicht direkt Dampf in die Maische, sondern bringt dieselbe in einem besonderen Heizkörper durch ein

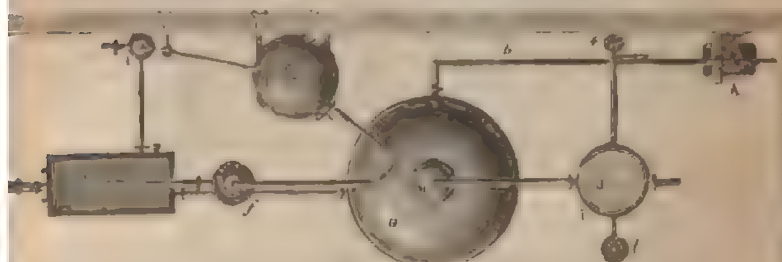


Fig. 36.

Röhrensystem zum Sieden. Die Savalle'schen Apparate liefern ein Produkt von nur 40—45 Proc. und erfordern daher insgesammt eine nochmalige Destillation. In Frankreich geschieht dieselbe fast allgemein gleich in den Rohspritfabriken. Neuerdings hat Savalle einen Rohsprit- und einen Rektifikationsapparat derart mit einander verbunden, dass beide Theile gesondert, nebeneinander gebraucht werden können, dass man aber auch unmittelbar das aus dem Rohspritapparate gewonnene Erzeugniss zu rektificiren vermag. Es bedeutet in den Fig. 35 und 36 *D* die Destillationscolonne, *f* die Vorlage derselben (um mitgerissene Maische theils zurückzuhalten und wieder in den Apparat zu führen), *E* den Dampfdruckregulator, *G* die Blase des Rektifikationsapparates, *H* die Colonne desselben, *I* den Condensator, *J* den Kühler.

Aufsicht. Rohstoff und **Betrieb** (s. allgem. Theil des Abschn.) **Spiritus.** Das *Messen* des abfliessenden Spiritus (Grundlage der Fabrikatsteuer) geschieht befriedigend allein durch den von Siemens construirten Apparat. In diesem wird einmal die Menge des hindurchfliessenden Spiritus mittelst einer, im Principe den Gasmessern ähnlichen Einrichtung notirt. Zur Registrirung der Gradstärke des Alkohols dient ein zweites Zählwerk, welches um

so mehr Drehungen macht, je höher die Gradstärke des Alkohols ist. Diese Bewegung wird durch einen Alkoholometer vermittelt, welcher in den zu messenden Spiritus tiefer oder weniger tief einsinkt, und durch eine (ohne mehrere Abbildungen schwierig zu beschreibende) Einrichtung die Gradstarke auf das Zahlwerk überträgt. Um zu jeder Zeit eine genaue Einsicht in die wirklich stattgefundenen Messungen zu haben, wird dem Apparate eine Zeitregistrirvorrichtung unter sicherem Verschluss beigegeben. Eine Uhr mit vierwöchentlichem Gangwerke zieht einen Papierstreifen, der mit Marken für die einzelnen Stunden und ebenso für 12 Stunden versehen ist, durch eine Vorrichtung hindurch, welche die Marken für die einzelnen Trommelumdrehungen aufdrückt. Durch das Eintreten der Messmarken zwischen die Zeitmarken wird nicht nur jede einzelne Messung, sondern auch die Zeit, in welcher sie ausgeführt wurde, sichtbar gemacht. Von Seiten der Praktiker zweifelt man mitunter die Zuverlassigkeit der Registrirung der Gradstarke (anscheinend grundlos) an. — Um *Fuselöl im Spiritus zu erkennen* vermischt man (Otto) den Spiritus mit dem gleichen Maasse Aether und setzt dann ein, dem Volum des Gemisches gleiches, Maass Wasser zu. Der Aether scheidet sich mit dem von ihm aufgenommenen Fuselöl ab, er wird durch Abheben getrennt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt etwa vorhandenes Fuselöl zurück und ist an dem charakteristischen Geruche zu erkennen. [Bei Verstärkung des Spiritus über 92 Proc. Tr. wird das Fuselöl übrigens fast vollstandig entfernt.]

Verarbeitung von Kartoffeln.

Allgemeines s. allgem. Th. d. Abschn. Die Kartoffeln bilden den Hauptrohstoff der deutschen Brennereien.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Kartoffelspiritus (86⁰ Tr.) oder Kartoffelbranntwein (30—40⁰ Tr.). Eigenschaften u. s. w. siehe allgem. Theil d. Abschn. — Der Spiritus geht zur Rektifikation in die Spritfabriken, der Branntwein unmittelbar in den Verbrauch. Der Geschmack des Kartoffelbranntweins ist gegenüber dem aus Korn bereiteten nicht fein; Kartoffelbranntwein wird aber trotzdem ebenso gern getrunken wie jener.

Nebenerzeugniss. Schlampe. Die Zusammensetzung derselben ist verschieden je nach dem Starkegehalte der Kartoffeln, nach dem Verhaltnisse des Gewichtes der letzteren zur Grosse des Maischraumes, nach der Ausführung der Verzuckerung [bei dem alten Verfahren wurde eine an Nahrstoffen reichere Schlampe gewonnen, als bei den neueren], nach dem Verhaltniss des Maischraumes zum Volum der Schlampe, endlich nach dem Grade der Vergährung. Maercker hat in seinem Handbuche (S. 757 ff.) sehr ausführliche Tabellen unter Berücksichtigung aller oben genannter

Gesichtspunkte mitgetheilt. Hier sei als Anhalt (aus jenen Tabellen) nur die Analyse einer Schlampe (100 l) bei einer Einmaischung (nach neuerem Verfahren) von 75 kg Kartoffeln mit 20 Proc. Stärkemehl auf 100 l Maischraum, einem Verhältniss des Maischraums zum Volum der Schlampe von 1000 : 1200 und einem Vergährungsgrad von 70 Proc. gegeben: Stickstoffhaltige Stoffe: 1,33, Fett 0,23, Stickstofffreie Extractstoffe 4,05, Holzfaser 0,83, Mineralstoffe 0,51, Summe der Trockenrückstände 6,95, Nährstoffverhältniss 1 : 8,22.

Rohstoff. **Hauptrohstoff.** Kartoffeln (S. 218). — **Nebenrohstoff.** Gerste bzgw. Malz und Hefe s. allgem. Th. d. Abschn.

Fabrikation. **Uebersicht.** Die Kartoffeln werden 1) gewaschen, 2) zerkleinert, 3) zur Verzuckerung des Stärkemehls mit Malzschrot, am besten mit Grünmalz eingemaischt, darauf wird 4) nach erfolgter Kühlung die Maische durch Kunsthefe in Gährung versetzt und 5) die gegohrene Maische destillirt.

Ausführung. 1) Das Waschen (zur Entfernung von Erde und von Steinchen) geschieht in Waschmaschinen, ähnlich den in den Stärke- und Rübenzuckerfabriken angewandten. Zur Entfernung der Steine benutzt man beim Waschen ein System von Stäben, welche spiralförmig um eine rotirende Welle herum gestellt sind. Die Kartoffeln werden durch die rotirenden Stäbe in Folge der spiraligen Stellung der letzteren in dem unter denselben befindlichen Wasserkasten fortbewegt; die Stäbe reichen jedoch nicht bis auf den Boden des Kastens, so dass die specifisch schweren Steine zu Boden sinken und von den Stäben nicht mehr gefasst, dort liegen bleiben, um nach vollendeter Waschung der Kartoffeln entfernt zu werden (Maercker).

2) Das Zerkleinern und 3) das Maischen der Kartoffeln geschah früher allgemein, geschieht zum Theil auch noch *(älteres Verfahren)* so, dass die Kartoffeln zunächst durch Wasserdampf (ohne Anwendung von Druck) in einem aufrecht stehenden hohen Fasse aus starkem Holze gekocht werden. Nach dem Beschicken des Fasses mit Kartoffeln schliesst man die Oeffnung und leitet durch ein, in der Mitte des Fasses mündendes, Dampfrohr aus einem Dampfkessel den Dampf ein. Nach 1—2stündigem Kochen sind die Kartoffeln gar (daran zu erkennen, dass sich ein Eisenstab leicht in die Masse, weil dieselbe weich ist, hineinstossen lässt). Durch das Kochen quellen die Stärkekörner auf und saugen die Zellflüssigkeit auf, wodurch sie sehr zugänglich für die Einwirkung der Diastase werden; zugleich gerinnt das Eiweiss des flüssigen Inhalts. Die fertig gekochten Kartoffeln fallen durch eine am untersten Theile des Fasses befindliche Klappe zwischen ein Paar glatter (selten aus prismatischen Stäben zusammengesetzter) eiserner Walzen, sie werden hier zerquetscht und gelangen dann in den Maischbottich (auch Vormaischbottich genannt), der meist mit einem mechanischen Rührwerke versehen ist (S. 380). In Belgien und Frankreich benutzt man den Maisch-

apparat von La Cambre, einen liegenden, an den Enden durch verticale Seitenwände geschlossenen Cylinder von Eisenblech mit Rührwerk und Mantel. — Im Maischbottich befindet sich in der Regel bereits das zerquetschte, durchfeuchtete (eingeteigte) Malz. Man schafft die gekochten Kartoffeln nach und nach in den Bottich, damit die Temperatur dort 63—65° C. nicht übersteige. Auch die Menge und die Temperatur des Einteigewassers müssen so gewählt werden, dass diese Temperatur erreicht, aber auch nicht überschritten werde, da sonst Diastase verloren ginge. Die Masse wird nun tüchtig durchgearbeitet und bleibt dann in dem bedeckten Maischbottiche 2—3 Stunden ruhig stehen; der Zuckerbildungsprocess lässt sich durch die Jodreaction verfolgen. Bleibt die Maische nicht lange genug auf der Verzuckerungstemperatur, so verläuft der Process nicht vollständig. Bleibt sie zu lange im Maischbottiche, so tritt die Gefahr der Milchsäurebildung ein. Die Endtemperatur beim Maischen soll 61° C. sein. Da die hierbei ungelöst gebliebenen Stücke in der Gährung nur schädlich sind, so werden sie zweckmässig durch Siebapparate (Entschaalung der Maische) entfernt. Dies geschieht aber leider erst selten. — Die *neueren Maischverfahren* sind S. 398 ausführlich besprochen; ebenso die Ausführung der Abkühlung auf die Gährungstemperatur. Gährung s. S. 406, Destillation S. 408. Den in grösseren deutschen Fabriken gebräuchlichsten Destillirapparat veranschaulicht Fig. 34, s. d. eingelegte Tafel.

Aufsicht (s. S. 417). **Rohstoff** s. Cap. Stärke.

Verarbeitung von Getreide (Roggen).

Allgemeines s. allgem. Th. d. Abschn. Die Verarbeitung von Korn wird in Deutschland eine immer eingeschränktere, da dieselbe in den meisten Fällen unwirthschaftlich ist. Nur als Nebenprodukt bei der Presshefefabrikation gewinnt man allgemein Kornbranntwein. — Im Auslande werden Roggen und Weizen noch ausgedehnt verarbeitet und zwar vielfach im gemalzten Zustande und dann ohne Zusatz von Gerstenmalz. Dies ist in Russland um so leichter, als dort vielfach ausgewachsenes, also diastasereiches Korn den Rohstoff bildet.

Erzeugniss. Haupterzeugniss Kornspiritus (86 Proc.) bezw. Kornbranntwein (45 Proc.). Der erstere geht in die Spritfabriken, der letztere unmittelbar in den Verbrauch. Das, was unter dem Namen „Kornbranntwein" geht, ist häufig „verschnittener" Kartoffelbranntwein (s. o. allgem. Th. des Abschn.).

Nebenerzeugniss. Roggenschlampe. Zusammensetzung. (Beispiel.) 1 l Schlampe enthält 63,548 g feste Stoffe; hierin sind

enthalten 36,789 g lösliche (Eiweissstoffe 7,206, Zucker 3,847, Dextrin 10,217, Mineralstoffe 2,551 g sonstige Stoffe 12,968 g) und 26,759 g unlösliche Stoffe (darin 3,801 g Eiweissstoffe) (Schulze und Maercker.)

Rohstoff. Hauptrohstoff. Roggen oder Weizen oder Hafer [selten]. — **Hülfsrohstoff.** Gerste bezgw. Malz.

Fabrikation. Das Verfahren gleicht fast ganz der Verarbeitung von Kartoffeln. Die Zerkleinerung des Kornes geschieht durch „Schroten". Man schrotet feiner als für die Brauerei, weil dadurch eine grossere Zersetzbarkeit erzielt wird und weil man hier nicht wie dort eine Filtrirschicht herzustellen braucht, (In der Brauerei muss man eine ganz klare Wurze erzeugen.) Vielfach wird auch in der Kornbrennerei neuerdings Grünmalz (25—30 Proc.) angewandt. Man muss beim Maischen (im Gegensatz zur Verarbeitung der Kartoffeln) Wasser (3—3½ Th. auf 1 Th. Trockensubstanz) zu setzen. In England erheischt die Steuerform die Wurzen ganz „klar" zur Vergahrung zu bringen. Zu diesem Zwecke befindet sich dort im Maischbottiche ein Siebboden, durch welchen (wie in der Bierfabrikation) die Würze klar abgezogen (filtrirt) wird. Man giesst, nachdem dieses geschehen, die gleiche Menge Wasser wie beim Einmaischen (von 82° C.) zum Auswaschen der Trebern nach. Die hierbei erhaltene zweite Würze wird dann am folgenden Tage statt Wasser zum Einmaischen gebraucht. Es werden durch dies „Würzmaischen" reinerschmeckende Getränke erzeugt und die klaren Würzen gestatten die Anwendung jeder Art Destillirgefässe, andererseits hat die englische Methode den Nachtheil einer geringeren Ausbeute, da es nicht möglich ist eine vollkommene Auslaugung zu erzielen. Dann erfordert das Verfahren auch mehr Handarbeit und complicirtere Einrichtungen als das der Dickmaischen. — Versuche mit dem neuen Dampfhochdruckverfahren haben neuerdings günstige Ergebnisse erzielt. — Gahrung und Destillation s. im allg. Th. d. Abschn. Ausbeute: 27—28 lpc (95 Proc.).

Aufsicht s. allg. Th. des Abschn.

Verarbeitung von Mais.

Allgemeines s. allgem. Th. d. Abschns. Die Fabrikation ist namentlich in Ungarn und Italien verbreitet, gewinnt aber auch in Deutschland immer mehr Boden, seit man Mais in den Kartoffelspiritusfabriken, nämlich in der Jahreszeit, wo keine Kartoffeln gebrannt werden können, verarbeitet.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Maisspiritus, bezw. Maisbranntwein. Der erstere geht in die Spritfabriken, der letztere unmittelbar in den Verbrauch. — **Nebenerzeugniss.**

Schlampe. Zusammensetzung (Beispiel): Wasser 90,6, Mineralstoffe 0,5, stickstoffhaltige Stoffe 2,0, Rohfaser 1,0, stickstofffreie Extractstoffe 4,9, Fett 1,0 (Kuhn). Durch diesen Fettgehalt ist die Schlampe gegenüber denen aus anderen Materialien besonders werthvoll.

Rohstoff. **Hauptrohstoff.** Mais. — **Hülfsrohstoff.** Gerste bzgw. Malz.

Fabrikation. Die Verarbeitung gleicht der aus Korn bzgw. Kartoffeln; Mais ist nur seines geringen Wasser- und seines hohen Fettgehaltes (5 Proc.) wegen schwieriger aufzuschliessen als jene. Früher mahlte man ihn daher sehr fein (zwei- bis dreimal, weil auch das Mahlen des Fettgehaltes wegen schwierig war). Jetzt arbeitet man (in Deutschland) vielfach in den neuen Hochdruckapparaten und verwendet den Mais dann besser in ungeschrotenem als in geschrotenem Zustande (Gontard, Delbrück), nur ist es erforderlich, ihn mit einer ausreichenden Menge Wasser und lange genug zu dämpfen; der beste Zerkleinerungsapparat ist der „Henze." Auch das Verfahren Mais in gemalztem Zustande zu verarbeiten ist durch die neueren verdrängt. — In Ungarn weicht man den Mais zur Erleichterung der Aufschliessung mit schwefliger Säure ein. Es wird dadurch eine Lockerung der Zellwandungen des Maiskornes erzielt. Ein grösserer Zusatz von schwefliger Säure ertheilt nachher dem Spiritus einen unangenehmen Geruch und Geschmack. — In Italien geschieht die Verzuckerung erfolgreich mit Schwefelsäure (7—10 Proc.) unter Druck von 2—3 Atmosphären in Apparaten, welche den von Hollefreund und Bohm ähnlich sehen. — Die Destillation geschieht meist in Colonnenapparaten (in England in solchen mit gelochten Platten). Ausbeute annähernd 24—28 lpc.

Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn. Eine Verunreinigung des Spiritus mit schwefliger Säure wird dadurch erkannt, dass solcher Spiritus eine Jodlösung entfärbt: $2J + 2H_2O + SO_2 = 2HJ + SO_2(OH)_2$.

Verarbeitung von Rüben.

Allgemeines s. allgem. Th. d. Abschn. Die Rübenspiritusfabrikation ist auf diejenigen Gebiete beschränkt, wo die Steuer nicht vom Maischraume erhoben wird. Sie hat daher im deutschen Reiche keine Stätte. Jedoch auch da, wo in dieser Beziehung keine Schranken bestehen, haben die technischen Schwierigkeiten die Verarbeitung trotz der anscheinend sehr günstigen Fabrikationseigenschaften des

Rohstoffes eine allgemeine Verbreitung verhindert. Obgleich man (s. o.) dem Boden durch die Rübe eine grössere Menge gährungsfähigen Materials als durch irgend eine andere Pflanze, entzieht, würde doch, selbst falls die Fabrikatsteuer an Stelle der Maischraumsteuer treten sollte, (der Unbequemlichkeit der Verarbeitung wegen) die Kartoffel nicht durch die Rübe verdrängt werden (Märcker). — Hauptsächlich in Frankreich (und Oesterreich-Ungarn) werden Rüben verarbeitet.

Erzeugniss. **Haupterzeugniss.** Rübenspiritus, Rübenbranntwein. Der Rübenspiritus enthält verhältnissmässig viel Fuselöl. S. allgem. Th. d. Abschn.

Nebenerzeugniss. Erschöpfte Rübenmasse, je nach der Art der Verarbeitung in Gestalt von Schnitzeln oder von Faserbrei gewonnen und von wechselnder Zusammensetzung. (Die letztere entspricht der der Rückstände bei der Rübenzuckerfabrikation.) Diese Abfälle werden als Viehfutter verwandt.

Rohstoff. Zuckerrüben s. Rübenzucker. Die für die Spiritusfabrikation verwandten Rüben sind im allgemeinen zuckerärmer als die auf Zucker verarbeiteten; man verwendet stets eine schlechtere Gattung, welche die (an sich vortheilhaftere) Gewinnung von Zucker nicht bezahlt macht. Die in Frankreich auf Spiritus gebauten Rüben sollen nur 6 Proc. Zucker enthalten.

Fabrikation. **Uebersicht.** Die Rüben werden entweder direkt als solche verarbeitet, oder man erzeugt zunächst (wie in der Rübenzuckerfabrikation) aus ihnen Saft, der dann eine ähnliche Behandlung wie die verzuckerten Maischen erfährt. — Bei der direkten Verarbeitung kann man mit den Rüben zunächst entweder a) wie mit den Kartoffeln verfahren, dieselben nämlich dämpfen, dann zerquetschen u. s. w., oder man stellt, wie in der Rübenzuckerfabrikation, b) durch Zerreiben einen Brei, oder c) durch Zerschnitzeln Rübenschnitzeln dar (Leplay's Verfahren). In allen drei Fällen werden die so vorbereiteten Rüben bezw. die Rübenmassen unmittelbar in Gährung gesetzt. Bei der Verarbeitung von Rübensaft kann man den letzteren durch alle die Verfahren, welche in der Rübenzuckerfabrikation üblich sind, gewinnen. Praktisch verwandt wird aber nur d) die Maceration (Champonnois-Savalle und C. Siemens), e) das Verfahren des Reibens und Pressens (Savalle), f) die Diffusion (Robert). Die Maceration nach Siemens unterscheidet sich dadurch von der nach Champonnois-Savalle

(von Champonnois erfunden, von Savalle nachher mit ausgebildet), dass bei dieser (wie in der Zuckerfabrikation) die Säfte von Gefäss (Macereur) zu Gefäss wandern, bei jener dagegen die Rübenschnitzel. Ausserdem ist dem Siemens'schen Verfahren ein Abwelkungsprocess der Schnitzel (s. u.) eigen. Das Eigenthümliche an der Champonnois'schen Maceration ist die Verwendung der Schlämpe zum Auslaugen der Schnitzel an Stelle von Wasser. — Bei der Verarbeitung von Rüben werden (wie bei der von Melasse) Lösungen von 12—18 Proc., bei Besteuerung des Gährraumes sogar bis auf 25 Proc. (Saccharom.) bereitet. — Die auf die eine oder andere Weise gewonnenen Säfte werden dann in Gährung versetzt, welche immer langsamer als in anderen Fällen verläuft; die Ausbeute beträgt durchschnittlich aus 1 t besserer Rüben 5000—5400 lpc, aus 1 t geringerer 4000 lpc.

Beurtheilung der Verfahren. Die sämmtlichen Methoden, bei denen die Rüben direkt verarbeitet werden, haben keinen allgemeinen Eingang zu finden vermögt. Am schlechtesten hat sich das Verfahren (a), die Behandlung von gedämpften Rüben erwiesen, weil die in den Rüben enthaltenen Pectinstoffe beim Dämpfen gallertartig aufquellen, zähe und schleimig werden und in Folge dessen für die Gährung eine grosse Verdünnung erheischen. Auch die zerriebenen Rüben (b) erfordern eine starke Verdünnung und zeigen eine stürmische und unregelmässige Gährung; das interessanteste hierher gehörige Leplay'sche Verfahren (c) besitzt gleichfalls mancherlei Unzuträglichkeiten. Mehr Zukunft dürften die Methoden mit vorangehender Saftgewinnung haben. Am meisten Verbreitung (in Frankreich) besitzt die Maceration nach Champonnois-Savalle (d), dieselbe ist auch in Ungarn in Gebrauch. Die Maceration nach Siemens lässt sich nur für den Kleinbetrieb verwenden. Das Verfahren des Reibens und Pressens (e) soll in Frankreich weniger beliebt und verbreitet sein als das der Maceration. Die Diffusion (f) scheint in Oesterreich-Ungarn (z. B. in Gross-Seelowitz) angewandt zu werden und hat vielleicht eine gewisse Zukunft.

Ausführung. a) Die Verarbeitung von *gedämpften Rüben* schliesst sich ganz der von Kartoffeln an. Ausbeute: von 1 t Rüben 5000 lpc.

b) Bei der Verarbeitung von *zerriebenen Rüben* findet das Zerreiben mit der Thierry'schen Reibe (s. Zuckerfabrikation) statt; der feine Brei wird mit Hefe in Gährung versetzt, letztere ist sehr stürmisch und schlecht regulirbar.

c) Bei dem *Verfahren von Leplay(-Dubrunfaut)* werden die in Streifen von 2—3 cm Breite, 3—6 cm Dicke zerschnittenen Rüben in einen Siebkorb gefüllt und in einen Bottich mit gährendem, durch Schwefelsäure angesäuertem, Safte gehängt. Durch Ein-

leiten von Dampf bringt man die Temperatur auf 25—28° C. Die Gährung tritt bald darauf von neuem ein und ist nach 12—20 Stunden beendet. Dann werden die Schnitte mit einer durchlöcherten Schaufel herausgenommen, abtropfen gelassen und mit soviel Saft aus dem Bottich, als das Volumen desselben (durch den eingeleiteten Dampf und durch den aus den Zellen ausgetretenen Saft) zugenommen hat, übergossen und mittelst Dampf in hohen Cylindern mit Siebböden destillirt; in den gährenden Bottich kommen dann immer wieder neue Schnitzel. Der Inhalt desselben, der Saft, gelangt nie zur Destillation. Die Destillation ist sehr umständlich, arbeits- und zeitraubend und bildet den wunden Punkt des Verfahrens.

d) Bei der *Arbeit nach Champonnois-Savalle* besprengt man die gehobelten Schnitzel mit 0,03 Proc. (vom resultirenden Safte) stark verdünnter Schwefelsäure (3° B.) und laugt sie wie in der Zuckerfabrikation mit heisser Schlampe systematisch aus. Die Anwendung der letzteren gewährt nicht allein den Vortheil, dass den Rübenrückständen alle Nichtzuckerstoffe erhalten bleiben und dieselben somit als Viehfutter werthvoller sind, sondern sie ermöglicht auch eine erhebliche Wärmeersparniss, da die von der Destillation kommende heisse Schlampe für das Auslaugen nicht erst vorgewärmt zu werden braucht. Die Rückstände, welche annähernd die Zusammensetzung der Rübenrückstände der Zuckerfabriken haben, lässt man mit Häcksel, Heu u. dergl. vermengt in Gährung kommen und gewinnt dadurch ein vortreffliches Futtermittel. Beispiel für den Betrieb zu Corbins. Dort waren für einen täglichen Betrieb von 80 000 kg Rüben 8 Macerateure vorhanden, von denen jeder mit 3000 kg Schnitzeln beschickt wurde. Man liess über die frischen Schnitzel 5 Stunden lang 4000 l Dünnsaft gehen (46 l auf 1000 kg Rüben in der Minute). Der Dicksaft, welcher 1,333 l pro kg Rüben betrug, wurde alsdann zur Gährung geschickt, man leitete darauf 1 Stunde lang aus einem höher gelegenen Reservoir Schlampe über die Schnitzel (ebenfalls 4000 l auf 3000 kg Schnitzel), womit alsdann der für die folgende Extraktion von frischen Rübenschnitzeln erforderliche Dünnsaft gewonnen wurde. — Das Verfahren, wie man es in Ungarn betreibt, weicht in der Ausführung etwas von dem eben beschriebenen ab (s. Märcker's Handbuch 620). — L. Siemens-Hohenheim unterwirft die schmalen, dünnen Rübenscheiben behufs langsamerer, leichterer Extraktion einem s. g. Abwelkungsprocesse. Sie werden hiezu in Bindfadennetze gebracht und kurze Zeit unter Zusatz von wenig Schwefelsäure (auf 100 l 125 g) in flachen, runden Pfannen auf 70° R. erwärmt. Um hierbei eine Verdünnung zu vermeiden, verwendet man nur beim Beginn der Fabrikation Wasser, später stets concentrirten Saft (Dicksaft). Durch diese „Abwelkung" schrumpfen die Schnitzel ein, geben schon viel Saft ab und werden für das nun folgende eigentliche Auslaugen zugänglicher. Dies letztere geschieht (in Bindfadennetzen) systematisch, und zwar werden hier die Schnitzel von Gefäss zu Gefäss geschafft, bis sie erschöpft sind. Die Gährung des Rübensaftes wird in allen diesen Fällen durch Ueberfüllen eines Theiles des Inhaltes der in Gäh-

rung befindlichen Bottiche in die frisch angestellten ununterbrochen fortgeführt. Die Destillation vollzieht man in Kolonnen.

e) Die Saftgewinnung mittelst *Reiben und Pressen* ist in ihrem ersten Theile ganz analog der Zuckergewinnung, im zweiten (Gährung und Destillation) schliesst sie sich dem eben beschriebenen Verfahren an.

f) Beim *Diffusionsverfahren nach Robert* arbeitet ein s. g. „Diffusionseinspänner", d. h. ein einziger Diffuseur und zwar continuirlich. Die Schnitzel sinken in einem sich nach unten konisch erweiternden Cylinder hinab, verlassen diesen am unteren Ende (durch ein Rührwerk unterstützt) und erheben sich (durch die Entsaftung leichter geworden) in einem, den Cylinder umgebenden äusseren, mit Wasser gefüllten, Gefässe an die Oberfläche, um von hier durch mechanische Rechen entfernt zu werden. Das Wasser bezw. der Dünnsaft machen den umgekehrten Weg wie die Rüben. Die weitere Verarbeitung ist der des auf andere Weise gewonnenen Saftes vollständig gleich.

Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn.

Verarbeitung von süssen Früchten.

Allgemeines. Der Betrieb erhebt sich wohl nirgends, wie die bisher behandelten zum Grossbetrieb. Aus Kirschen stellt man besonders im Schwarzwald, in der Schweiz und in Frankreich Branntwein dar, aus Zwetschen und Pflaumen in Böhmen und Ungarn.

Erzeugniss. Fruchtbranntwein, je nach der Herkunft Kirschwasser, Slibowitz (aus Pflaumen und Zwetschen) u. s. w. All' diesen Erzeugnissen haftet ein besonderes, häufig aus den Kernen herrührendes Aroma (Bittermandelöl) an.

Rohstoff. Süsse Früchte. Kirschen (besonders die schwarzen Waldkirschen), Pflaumen, Zwetschen u. s. w. Aus Vogelbeeren soll man einen ähnlichen Branntwein wie aus Zwetschen erzielen.

Fabrikation. Die Früchte werden zerquetscht. — In einem Theile derselben (in der Regel einem Viertel) werden die Kerne zermalmt, damit das in diesen enthaltene Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker zerfalle und dem Destillate das gewünschte Aroma verleihe. Die Gährung ist eine freiwillige, sie geschieht in Fässern, die anfangs offen bleiben und auch nachher nur lose bedeckt werden. Man vertheilt die Kerne nicht gern in der ganzen

Masse, da das Oel derselben die Gährung hemmt. Die Maische muss, um einen klaren Branntwein zu erzielen, sehr lange stehen gelassen werden, die Destillation geschicht meist über directem Feuer.

Verarbeitung von Melasse.

Allgemeines. Die Verarbeitung von Rüben-Melasse, seither überall betrieben, wo Rübenzucker fabricirt wird, ist durch die neuerdings sich Bahn brechenden Verfahren der Gewinnung von krystallisirtem Zucker aus Melasse (s. d.) eingeschränkt. — Die Verarbeitung der Rohrzuckermelassen findet in den „Colonien" selbst statt.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Melassespiritus. Der eigenthümliche, angenehme Geschmack des Rums (bes. des Jamaikarums) rührt von Aethern her, die bei der hohen Temperatur, bei der die Gährung (in den Colonien) statt hat, aus den im Zuckerrohr enthaltenen ätherischen Oelen entstehen. — Der Rohspiritus aus Rübenmelasse besitzt (von Aethern der in der Melasse enthaltenen organischen Säuren herstammend) einen eigenthümlichen, penetranten Fuselgeruch, der wohl durch Rektifikation zu beseitigen ist, aber schwieriger und mit höheren Kosten als bei der Behandlung anderer Rohspiritus', in Folge dessen steht dieses Rohprodukt anderm Rohspiritus gegenüber niedriger im Preise.

Nebenerzeugniss. Schlampe. Zusammensetzung Beispiel: Wasser: 92,0, Mineralstoffe: 1,7, stickstoffhaltige Stoffe 1,7, stickstofffreie Extractstoffe 4,6 (Kühn). Dieselbe wird eingedampft und geht als Schlampekohle zur Verarbeitung auf Potasche, Chlorkalium u. s. w. in besondere Fabriken (Bd. I, 378).

Rohstoff. Hauptrohstoff. Melasse (s. Zuckerfabrikation) aus Rüben- und Rohrzuckerfabriken. Nur $^2/_3$ der durch das Saccharometer angezeigten Trockensubstanz besteht aus gährungsfähigem Materiale, $^1/_3$ aus Salzen. — **Hülfsrohstoff.** Hefe.

Fabrikation. Uebersicht. Die Verarbeitungen der indischen und deutschen Melassen stimmen überein. Die Melasse wird 1), da sie zur Vergährung zu concentrirt ist, mit dem 3 bis $3^1/_2$fachen Gewicht Wasser (in der Wärme) verdünnt, darauf beseitigt man 2) die alkalische Beschaffenheit durch Zusatz von Säure; früher wurde meist Schwefelsäure ($1^1/_2$ Proc. 66° B. von der Melasse) verwandt, neuerdings benutzt man mehr Salzsäure. Um bei dem (später häufig in den Potaschefabriken) vorzunehmenden Glühen der eingetrockneten Melassenschlampe die Ausbeute an Potasche nicht durch die Bildung anderer

Salze (Chloride, Sulfate) zu beeinträchtigen, neutralisirt man in Frankreich mit Gerbsäure und zwar in Form von Kastanienextract (extrait de châtaignier). Bei der Calcinirung wird die Gerbsäure dann zerstört bzgw. in Kohlensäure übergeführt. — Vielfach erwärmt man 3) die Melasse; einmal um die Verdünnung der Melasse mit Wasser zu erleichtern, ihr die zur Gährung erforderliche Temperatur, welche höher sein muss als bei Kartoffeln- und Getreidemaischen, zu ertheilen, dann um den nicht gährungsfähigen Rohrzucker in gährungsfähige Dextrose und Laevulose zu „invertiren". Das erstere ist in der Regel darum überflüssig, weil meist bereits beim Lösen eine so hohe Temperatur (40—45° R.) gegeben wurde, dass eine Abkühlung durch Wasserzusatz vor der Gährung erforderlich ist. Eine besondere Invertirung ist nicht nöthig, ja vielleicht nicht einmal stets nützlich, weil die Hefe selbst ein sehr hohes Invertirungsvermögen besitzt. — Bei der 4) Gährung verwendet man, da eine sehr concentrirte Nährflüssigkeit für die Hefe erforderlich ist (die Melassenmaische enthält für letztere fast gar keine Nährstoffe) und weil die Steuergesetze die Verwendung von nur verhältnissmässig kleinen Hefegefässen ($^1/_{12}$ vom Volum des Maischraums) gestatten, stets Darrmalz- oder Schrot-, nie Grünmalzhefe. Nach den Steuergesetzen einiger Länder z. B. Belgiens sind Zusätze von gährenden und mit Hefe versetzten Maischen nicht gestattet, daher wird dort nur frische oder Presshefe verwandt. — Maercker hat die in der Weizenkleie enthaltenen und billiger als Malz zu habenden Stickstoffverbindungen für die Hefenernährung der Melassenmaische herangezogen, indem er (erfolgreich) eine Kleienhefe anwandte. Durch ein in der Kleie enthaltenes diastatisches Ferment (Mucin) wird die Stärke verflüssigt und theilweise verzuckert. Dem Uebelstand der Kleienhefe, einen verhältnissmässig grossen Raum in Anspruch zu nehmen, lässt die Verwendung einer Malzkleienhefe wünschenswerth erscheinen (Maercker). — Die Bemühungen anstatt Wasser Schlämpe zum Verdünnen der Melasse anzuwenden, dadurch sowohl beim Anwärmen wie auch bei der Fabrikation der Schlämpekohle an Heizkosten zu ersparen, oder nachher durch Umgehung der Anwendung von Mineralsäure die Ausbeute an Potasche zu erhöhen, sind erfolglos geblieben, vermuthlich weil der auf diese Weise stets zunehmende Salzgehalt der Maischen die Intensität der Gährung schädigt. — Die Concentration der Melassenmaische beträgt beim Anstellen 12° B. (21,6° Sacch.) — 13° B. (23,4° Sacch.). Der Gährraum lässt sich demnach nicht so wie mit Kartoffeln- und Maismaischen ausnutzen. Man stellt, je nach der Aussentemperatur, bei 15—18° R. an. Steigraum ist nicht erforderlich; der normale Verlauf der Gährung ist stetiger als bei Kartoffelmaische, er wird durch eine

„Deckengährung" angezeigt, die Temperatur erhebt sich dabei um nicht mehr als um 10° R. Da das Hefewachsthum ein beschränktes ist, so tritt eine eigentliche stürmische Hauptgährung nicht ein. Ebenso ist eine Nachgährung dadurch ausgeschlossen, dass hier von einer Nachwirkung der Diastase auf vorhandenes Dextrin nicht die Rede sein kann. Abnorme Gährungserscheinungen (Buttersäure- und wahrscheinlich in Folge davon Salpetersäuregährung) sind stets auf Mangel an Reinlichkeit zurückzuführen. Die Gährung dauert $2^{1}/_{2}$—3 Tage. — Die s. g. „Schwergährigkeit", welche häufig an Melassenmaischen beobachtet wird, rührt entweder von ungenügender Neutralisation her und kann in diesem Falle leicht durch Zusatz von Säure beseitigt werden, oder die Gegenwart von Schwefelverbindungen (welche man im Betrieb bereits erfolgreich durch Kochen mit Säuren zersetzt hat) erschwert den Gährungsvorgang. Häufig wird der Uebelstand auch schon durch Erhöhung der „Anstelltemperatur" (statt 16—18° 20° R.) gehoben. Ausbeute: $8^{1}/_{2}$—9 Volpc. (100 kg Melasse liefern durchschnittlich 2600—3000 lpc.).

Ausführung. Das Verdünnen der Melassemaische ist wegen der zähflüssigen Beschaffenheit dieser letzteren eine nicht leichte Aufgabe, sie wird jetzt allgemein sehr bequem durch Anwendung des Körting'schen Gebläses, welches neben dem einströmenden Dampfe Luft durch das mit Siebdoppelboden versehene Lösungsgefäss presst, ausgeführt. — Die Destillation geschieht in Colonnenapparaten, die so eingerichtet sind, dass der Lutter nicht zurück in die Hauptblase, sondern in eine besondere Lutterblase fliesst.

Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn.

Verarbeitung von Wein.*)

Allgemeines. Die Fabrikation von Weinspiritus findet in Frankreich, Spanien und Portugal statt. Sie wechselt an Umfang mit den Weinernten, deren Ueberproduktion stets auf Spiritus verarbeitet wird. R. von Wagner schätzt die jährliche Produktion in Frankreich auf 450 000 hl Spiritus (85 Proc.) und 400 000 hl Branntwein (60 Proc.). Die besten Sorten (Cognac) kommen aus dem Charentedepartement. — Das „Brennen" der Montpellier-Branntweine geschieht gewöhnlich von den Weinbauern selbst (bouilleurs du cru), seltener durch Händler, welche die abzubrennenden Weine aufkaufen. — Die geschätztesten Branntweine sind die unter dem Namen Fine Champagne in den Handel kommenden, die geringeren Cognac-Branntweine heissen „Eau-de-vie des bois." — Auch aus den Wein-

*) s. Stammer, Lehrbuch d. Zuckerfabrikation, Braunschweig.

trestern und Weingeläger wird Branntwein (Tresterbranntwein, Drusenbranntwein) dargestellt.

Erzeugniss. Weinspiritus (85 Proc.) und Weinbranntwein (60 Proc.), Cognac. — Die gelbliche Farbung, welche der Cognac in der Regel besitzt, rührt von Farb- und Extractstoffen her, die er aus dem Eichenholz der Fässer, in welchen man ihn aufzubewahren pflegt, aufgenommen hat. Die Destillationsprodukte des Weins besitzen ein eigenthümliches Aroma, welches der Blume des Weines entstammt. Dasselbe soll sich hauptsächlich erst beim Lagern entwickeln, die Güte des Cognac's nimmt daher mit dem Alter zu.

Rohstoff. Wein, am liebsten weisser Wein aus rothen Trauben. Alter Wein giebt ein besseres Produkt als junger, besonders sollen gallisirte oder petiotisirte Weine geeignet sein.

Fabrikation. Die Gewinnung besteht einfach in der Destillation des Weines in Colonnenapparaten (s. allgem. Th. d. Abschn.).

Trester- und Drusenbranntwein. Die Rückstände von der Weinbereitung (Trester) werden mit Wasser angerührt und 4—6 Tage gähren gelassen. Die Masse wird dann als solche der Destillation unterworfen, oder man scheidet vorher die Flüssigkeit durch Auspressen ab und destillirt nur diese. Im letzteren Falle wird ein feineres Produkt erhalten. — Durch Destillation der Weinhefe oder der Weingeläger erhält man den Drusenbranntwein. Gegen Ende des Vorgangs geht in schwarzen Tropfen das Drusenöl über, welches nach der Rektifikation das zum Verschneiden von anderen Branntweinen gesuchte Cognacöl liefert.

Kleinere Spiritusindustrien.

Topinamburknollen (Helianthus tuberosus). Der Rohstoff enthält fast nur Zucker (bis zu 16 Proc.). Die Verarbeitung würde am einfachsten analog der von Zuckerrüben geschehen, meist werden die Knollen aber zusammen mit Kartoffeln behandelt (wobei der Uebelstand des Schleimigwerdens der Maischen hervortritt). Ausbeute: 5,14 Volpc. (Balling), 9 Volpc. (Payen).

Reis. Reisspiritus besitzt, wahrscheinlich in Folge eines Acroleingehaltes (durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Fett oder Glycerin u. a. entstanden), einen unangenehmen, stechenden Geruch. — Reis ist das stärkemehlreichste Korn, er kann des hohen Preises wegen nur, wenn er (durch Havarie, Unreife u. s. w.) zum Genuss unbrauchbar geworden ist, „gebrannt" werden. Dies geschieht namentlich in Italien. Die Verarbeitung gleicht der dort üblichen des Mais (Aufschliessen durch Kochen mit Schwefelsäure u. s. f.).

Buchweizen gestattet nach Knobloch eine vortheilhafte Verwerthung des in ihm enthaltenen Stärkemehls. — **Rosskastanien** sind, wiewohl nicht arm an Stärkemehl, doch durch die erforderlichen hohen Vorbereitungskosten (Entschälung, Dörrung) und ihres hohen Gerbstoffgehaltes wegen nicht geeignet.

Je nach der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften mit denen der im Vorigen besprochenen Rohstoffe können technisch (aber fast nie öconomisch) die folgenden Rohstoffe jenen ähnlich verarbeitet werden: Riesenmöhren, Wachholderbeeren, Feigen, Cactus Opuntia, Queckenwurzeln, Asphodillwurzeln (Asphodelus ramosus), Sorgho und Grunmais, Apfelmark, Beeren des Erdbeerbaumes, Kartoffelfaser (Rückstand von der Stärkefabrikation).

Krapp. Der aus dem Krapp (als Nebenprodukt bei der Farbstofffabrikation s. d.) gewonnene Spiritus besitzt einen so unangenehmen Geruch (in Folge eines hohen Gehaltes von Aldehyd [Gunning]), dass er sich nur zur Firnissfabrikation eignet. [Die gedorrten Krappwurzeln werden fein gemahlen mit warmem Wasser digerirt; die abfliessende Lösung kommt freiwillig in Gährung (durch das im Krapp enthaltene Erythrozym) oder wird durch Hefezusatz angestellt. Die Fabrikation wird z. B. in Castellamare bei Neapel ausgeführt.] Ausbeute von 50 kg Krapp 300—400 lpc.

Aus **Flechten** (Cladonia rangiferina und Cetraria islandica), welche grössere Mengen einer durch Kochen mit Säuren leicht in Zucker überzuführenden Cellulose (Amylcellulose nach A. Müller) besitzen, wird in Nordschweden und Norwegen Spiritus gewonnen. Die Invertirung geschieht mit Salzsäure (1,155 spec. Gew.), die nachherige Neutralisation mit Soda (um eine als Futter brauchbare Schlampe zu erhalten). Die Maischen dürfen nicht mehr als 5 Proc. Zucker enthalten. Ausbeute von 50 kg getrocknetem Moos 1253 lpc Alkohol.

Raffinirung des Rohspiritus (Spritfabrikation).

Allgemeines. Die Spritfabrikation wird in allen Ländern betrieben.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Sprit (93° Tr.). Er geht in die chemische Kleinindustrie (Darstellung chemischer Präparate), wird zum Verschneiden des Weines, in der Parfümerie, in der Medicin und in anderen Gewerben (namentlich als Lösungsmittel) mannigfach verwandt.

Nebenerzeugniss. 1) Fuselöl (Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, Aldehyd u. s. w.), geht gleichfalls in die chemische Kleinindustrie. Eine ausgedehnte Verwendbarkeit fehlt leider noch. [2) Erschöpfte Kohle.]

Rohstoff. Hauptrohstoff. Rohspiritus aus den verschiedenen Spiritusindustrien. — **Hülfsrohstoff.** Holzkohle.

Fabrikation. Uebersicht. Die Reinigung des Spiritus von den, namentlich höher siedenden, Verbindungen (Fuselöl) und die Verstärkung desselben besteht in einer Filtration durch Holzkohle und in einer rektificirenden und dephlegmirenden Destillation. [Vielfach beschränkt man sich auf die Filtration, Raffinirung auf kaltem Wege.]

Vor der Behandlung mit Kohle muss der Spiritus auf 50 Proc. verdünnt werden, da sonst die Kohle nicht kräftig wirkt und auch die Destillation nicht zum Ziele führt; der Alkoholdampf reisst die höhersiedenden Produkte, um deren Beseitigung es sich wesentlich handelt, mit fort. — Beaurepaire hat zur theilweisen Reinigung des Alkohols eine kräftige Lüftung desselben bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur vorgeschlagen. Der durch den Spiritus getriebene Luftstrom soll den grössten Theil der flüchtigen fremden Bestandtheile fortnehmen, so dass bei der Destillation fast kein Vorlauf mehr auftritt.

Ausführung. Die Filtration geschieht meist kalt und zwar planmässig in Apparaten, welche den bei der Zuckerfabrikation gebräuchlichen Filtern sehr ähnlich sind. Die Holzkohle (wirksamer als Knochenkohle) wird vor dem Gebrauch ausgeglüht und sowohl in doppelter Erbsengrösse wie als Pulver angewandt. Man lässt den Spiritus besser von unten nach oben als umgekehrt steigen. — Eine andere Methode der Behandlung mit Kohle besteht darin, den rektificirten Spiritus dampfförmig durch einen aufrechten, unten mit einem Siebboden versehenen Cylinder zu leiten, worin sich haselnussgrosse Stücke von Holzkohle befinden. — Die Wiederbelebung der erschöpften Kohle geschieht durch Ausglühen oder durch Behandlung mit überhitztem Dampf. — Die Destillation wird in Apparaten vorgenommen, welche denen zur Gewinnung von Rohspiritus aus Dünnmaischen sehr ähnlich sind Fig. 35, 36 (S. 416 u. 417). Dieselben besitzen fast stets Regulatoren (S. 414). — Man heizt mit indirektem Dampfe. Das bei der wiederholten Destillation zuerst übergehende Produkt (Vorlauf) enthält die flüchtigsten fremden Verbindungen und wird daher gesondert aufgefangen. Dann kommt der reinste Sprit von 93 Proc. Tr., dann geht solcher von 90 Proc. über, darauf schon etwas fuselhaltiger (schlecht schmeckender). Hierauf wird der „Nachlauf“ ohne niederzuschlagen abdestillirt. Vorlauf und fuseliger Spiritus werden gemischt als gewöhnlicher Spiritus verkauft oder (wie der Nachlauf) nochmals rektificirt.

Presshefe.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Presshefe, Bärm, Pfundhefe (weil in Stücken von 1 Pfund im Handel). Zusammensetzung (Beispiel): 62,73 stickstoffhaltige Stoffe, 29,37 Cellulose und Hüllen, 2,10 Fettsubstanz, 5,80 Aschenbestandtheile (Payen). Sie wird (absichtlich und offenkundig) mit Stärke (15—30 Proc.) versetzt. — Man benutzt die Presshefe zum Einleiten der ersten Gährung in den Brauereien und den Spiritusfabriken, hauptsächlich aber in der Bäckerei und im Haushalt. Verfälschung: Uebergrosser Stärkemehlzusatz (Einmaischung von „entbitterter“ Bayrisch-Bierhefe).

Nebenerzeugniss. Kornbranntwein bzgw. Spiritus und Schlämpe. (Der Nährwerth der Schlämpe ist im Falle der Hefegewinnung 24,6 Proc. geringer als sonst.)

Rohstoff. Roggen und Gerste bzgw. Malz.

Fabrikation. Es wird wie bei der Kunsthefebereitung (S. 406) eine Maische und zwar aus Roggen (3 Th.) und Malzschrot (1 Th.) hergestellt. Durch Zusatz von etwas ungemalzter Gerste soll die Hefe noch weisser ausfallen. Weizenmaische ist wegen der zähen Beschaffenheit des Weizenklebers nicht geeignet. Auch aus Kartoffelnmaische kann keine gute Hefe gewonnen werden, weil sich die Hefezellen nicht von der noch vorhandenen schleimigen Kartoffelsubstanz scheiden lassen. — Das Anstellen geschieht mit Presshefe. Nach erfolgter Gährung nimmt man die Hefe mittelst Schaumlöffel ab, seiht sie durch ein Tuch und wäscht so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Die Hefe wird (zur bequemen Austrocknung) mit 15—30 Proc. Stärke versetzt und in Filterpressen gepresst, oder (in neuerer Zeit) in Centrifugen ausgeschleudert. Die Ausbeute beträgt 10 bis 12 Proc.

Essig aus alkoholhaltigen oder in solche überführbaren Stoffen.*)

Allgemeines.

Allgemeines. Wirthschaftliches und **Statistisches.** *Allgemeines.* Neben dem Essig, der aus alkoholischen oder in solche überführbaren Stoffen gewonnen wird (Alkoholessig), erscheint auf dem Markte der durch trockene Destillation von Holz erhaltene Holzessig. Die Verwendbarkeit des letzteren ist wegen der schwer von ihm zu trennenden Verunreinigungen (s. g. Empyreuma und höhere Homologe der Essigsäure bis zur Capronsäure) eine begrenztere, sie ist auf gewerbliche Zwecke beschränkt, für Speisen u. s. w. fast ausgeschlossen. Man verwendet den Holzessig zur Darstellung von Essigsäure und Eisessig, von zahlreichen essigsauren Salzen, namentlich von Bleizucker (Bleiweissfabrikation). Die Fabrikation von Holzessig hat in letzter Zeit dadurch einen gewaltigen Aufschwung ge-

*) Ausführliches in Bronner's Essigfabrikation, Braunschweig. — Verfasser ist ausserdem Herrn Professor Bronner für dessen gütige Auskunftgewähr verpflichtet.

nommen, dass der Verbrauch der Essigsäure und essigsauren Salze in der Kattundruckerei, Anilinfarbenfabrikation und in der Färberei bedeutend gestiegen ist. — Auch die Alkoholessigfabrikation hat sich zur Grossindustrie emporgeschwungen, der Consum an Speiseessig ist zunehmend geworden.

Rohstoff. Die Art des für die Alkoholessigfabrikation zu verwendenden Rohstoffs ist wie überall durch die wirthschaftlichen und die technischen Bedingungen bestimmt. Was die erstern betrifft, so verbieten z. B. die Steuerverhältnisse in England und Schweden die Verarbeitung von alkoholischen Flüssigkeiten (namentlich Spiritus und Branntwein) und bestimmen so (neben der Gewinnung von Holzessig) die Fabrikation von s. g. Getreideessig (aus stärkemehlhaltigem Rohstoffe). Ueber die technisch massgebenden Gesichtspunkte s. „Fabrikation".

Fabrikation. In der Essigfabrikation übertrifft Frankreich alle andern Staaten, besonders durch die vorzügliche Beschaffenheit des Produktes (Orleans, Montpellier, Nimes und Bordeaux sind berühmt). Nächst Frankreich hat Deutschland die grösseste Produktion; Grossbrittanien importirt Essig, ebenso Oesterreich-Ungarn; Italien exportirt. Der internationale Handel betrug im Jahre 1871 in Tausenden von Kilogrammen: Oesterreich-Ungarn Einfuhr 170, Ausfuhr 135, Deutschland E. 120, A. 1500, in Tausenden von hl: Grossbrittanien E. 2,3, A. —, Frankreich E. 4,0, A. 28,4, Italien E. 1,6, A. 2,5.

Erzeugniss. *Eigenschaften.* Lösungen von Essigsäure ($CH_3.COOH$) in mehr oder weniger Wasser, verunreinigt mit kleinen Mengen Alkohol ($C_2H_5.OH$), höheren Homologen der Essigsäure, Aethylaethern der vorhandenen Säuren und Aldehyd.

Eigenschaften, Beschaffenheit u. s. w. Der Essig enthält um so mehr Alkohol, je stärker (essigsäurereicher) er ist. Vielfach haften dem Essig auch noch Beimengungen, welche die Stoffe, aus denen er entstand, enthielten oder erzeugten, an. [Weinessig enthält Weinsäure, Bernsteinsäure, Aetherarten (Blume), Spiritusessig Aetherarten, Obstessig Apfelsäure, Getreideessig Dextrin, stickstoffhaltige Bestandtheile und Phosphate.] — Das specifische Gewicht der Essige schwankt zwischen 1,010 und 1,030. Bei gleichem Gehalte an Essigsäure sind Spiritusessige leichter als solche aus nicht destillirten Rohstoffen. — Die Farbe des Essigs ist meist dieselbe wie die des Rohstoffs, aus dem man ihn gewann. Weinessig ist gelb oder röthlich, Obstessig blassgelb, Spiritusessig farblos, Getreideessig gelb bis dunkelbraun. Vielfach werden die Essige, um ihnen die Farbe des Weinessigs

zu ertheilen, mit Zuckerkouleur gefärbt. — Neuerdings setzt man dem Essig auch (zur Erhöhung der Haltbarkeit) Glycerin und Salicylsäure zu. — Verfälscht wird der Essig mit andern Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure), mitunter auch mit scharfen Pflanzenstoffen (spanischem Pfeffer u. dergl.).

Eintheilung. Man kann die Essige unterscheiden: a) nach ihrer *Stärke* (Gehalt an $C_2H_4O_2$), der Gehalt schwankt zwischen 2 und 13–14 Proc.; die stärkeren Sorten heissen Essigsprit (auch doppelter und dreifacher Essig); b) nach ihrer *Herkunft:* Alkoholessig, Weinessig, Cider-, Obst- und Beerenessig, Malz- (Getreide-) und Bieressig u. s. w.; c) nach der *Art der Fabrikation:* Schnellessig. — Am werthvollsten ist der Weinessig ($6^1/_2$ bis 9 Proc. $C_2H_4O_2$), dann der dreifache und der doppelte Spritessig, hierauf folgt Beeren-, dann Getreide- (2–7 Proc. $C_2H_4O_2$), dann einfacher Spiritusessig (3 bis 5 Proc. $C_2H_4O_2$).

Verwendung. Der Essig dient als Gewürz (Tafelessig) und in vielen Gewerben, namentlich der Farbentechnik und Färberei. Als Tafelessig ist am beliebtesten der Weinessig, dann folgen gewisse Beerenessige, dann Getreide-, dann Spiritusessig. (Essige aus nicht destillirten Flüssigkeiten werden auffallender Weise mehr geschätzt, als solche aus Spiritus.)

Rohstoff. **Hauptrohstoff.** Alkoholhaltige Stoffe, wie Wein, Spiritus, Branntwein, Obstwein, Bier, oder solche, die in Alkohol überführbare Bestandtheile in reicher Menge enthalten, wie zuckerhaltige (Rüben) oder stärkemehlführende (Getreide). — **Hülfsrohstoff.** Essig; unter Umständen auch Nährstoffe für das Essigferment, falls diese nicht schon in dem angewandten Rohstoffe vorhanden sind: Alkaliphosphate und Ammoniak.

Fabrikation. **Uebersicht.** Da, wo nicht schon alkoholhaltige Flüssigkeiten verwandt werden, führt man die Stoffe zunächst, wie in der Spiritusfabrikation (s. S. 390), in solche über. Der Alkohol in diesen Lösungen wird sodann durch die sogenannte Essigsäuregährung (s. S. 339) in Essigsäure übergeführt: $C_2H_5.OH + O_2 = CH_3.COOH + H_2O$. Die Essiggährung wird (wahrscheinlich) mit Hülfe eines Pilzes, des Mycoderma aceti und zwar entweder nach dem älteren Verfahren vollzogen, bei dem man die Gährung ohne weiteres Zuthun ruhig für sich verlaufen lässt, oder man sucht (neuere Verfahren) durch besondere Veranstaltungen die in Essig überzuführende Flüssigkeit (Essiggut) möglichst innig mit den die Säuerung bewirkenden Mitteln (Mycoderma aceti und Luft) in Berührung zu bringen. Dies wird entweder dadurch erreicht, dass man den Essig fortwährend über eine

grosse Oberfläche, auf der die gewünschte Berührung sta finden kann, in dünner Schicht ausbreitet (Schnellessi fabrikation), oder dadurch, dass man den Mycoderm aceti mit besonderer Sorgfalt pflegt (Verfahren von Pasteu

Die von Döbereiner herrührende Ueberführung d Alkohols in Essigsäure durch Vermittelung v Platinmohr hat keinen Eingang gefunden. Bei dies Verfahren werden in einem Glaskasten (auf Etagen) Schaleh mit spirituöser Flüssigkeit aufgestellt und über ein jedes derselbe durch einen Dreifuss gehalten, in einem Uhrschalchen etwas Plati mohr. Ein derartiger Apparat von 40 cbm Inhalt „acetificirt" 17 kg Platinmohr in einem Tage bei 33° C. und gehörigem Lu wechsel 150 l Alkohol. Nach Pfund ist das Verfahren zur D stellung von Aldehyd geeignet. — Auf demselben Gedanken beru auch wohl ein von Artus (ursprünglich von Stenhouse) vorgeschl genes Verfahren, das Essiggut durch Fässer herabrinnen zu lasse die mit „platinirter" Holzkohle (5,6 Proc. Platin) gefüllt sin Die Kohle soll mit Platinchlorid getränkt und dann geglüht werde — Ebensowenig Eingang hat der Vorschlag von Widemann, d Alkohol durch Ozon zu oxydiren, Eingang gefunden.

Ausführung. Der normale Verlauf der Essiggährun ist an folgende Bedingungen geknüpft: a) Der Alkoho gehalt des „Essigguts" darf 12 Proc. nicht übersteigen un nicht unter 2 bis 3 Proc. herabgehen. b) Die Temperatu muss bei der Essigbildung zwischen 18° C. und 35° C. liege unter 18° verläuft die Säuerung sehr langsam, über 40 zu rasch, es verdunstet dabei zu viel Alkohol. c) Es mus bei der Essigbildung für reichlichen Luftzutritt gesorg werden, da der Vorgang nur an der Oberfläche und nich im Innern verläuft. Die Flüssigkeit ist daher der Luf womöglich in dünner Schicht (grosser Oberfläche) darzu bieten. d) Endlich ist wahrscheinlich die Gegenwart de Essigpilzes (Mycoderma aceti) und geeigneter Nährstoff (Phosphate der alkalischen Erdmetalle und Ammonsalze erforderlich.

Beurtheilung der verschiedenen Verfahren. 1) Bezüglich des Rohstoffs. Spiritus bezw. Branntwein ist wohl der meistverarbeitete Rohstoff. Die Fabrikation ist einfach, billig und gestattet die Anwendung des, einen raschen Umsatz erlaubenden Schnellessigverfahrens (s. o.). In Deutschland verarbeitet man ausschliesslich Branntwein mit oder ohne Bierzusatz. Wein wird nur in weinreichen Gegenden (besonders in Süd-Frankreich) verarbeitet, er liefert aber

das geschätzteste Fabrikat (Der „Weinessig" des Handels ist häufig gefärbter Spiritusessig). — Wenn auch die Fabrikation aus zucker- oder stärkemehlhaltigen Stoffen umständlicher und kostspieliger ist als aus bereits alkoholischen, so ist sie doch wegen des niedrigeren Preises dieser Rohstoffe und weil man die Abscheidung des Alkohols, etwaigenfalls auch des Zuckers, umgeht, ökonomischer. Aber eben die aus diesem Grunde mit in den Essig gelangenden fremden Verbindungen machen das Verfahren oft unmöglich. Bier ist besonders des Hopfengehaltes wegen wenig geeignet und wird auch nur wenig für sich allein verarbeitet, sehr häufig dagegen zugleich mit Alkohol; es liefert dann besonders die Nährstoffe für den Pilz. Aus Rübensaft soll man in Frankreich Essig gewinnen (?). — England und Schweden, wo die Steuergesetzgebung die Verarbeitung von Spiritus sehr erschwert, sind die Hauptländer für die Fabrikation von Getreideessig (und Holzessig).

2) Bezüglich der Fabrikationsweise. Das ältere Verfahren, für Rohstoff jeder Art anwendbar, hat den Uebelstand, sehr grosse Zeiträume und damit sehr viel Betriebskapital zu beanspruchen. Es erfordert aber wenig Handarbeit, die Apparate können 50 Jahre ohne Unterbrechung fortarbeiten, das Erzeugniss ist ein sehr gutes und der Verlust ein viel geringerer als bei der Schnellessigfabrikation. — Die Schnellessigfabrikation wurde zuerst von Schützenbach (1823) eingeführt, der Grundgedanke aber schon von Boerhave (1732) angegeben. Sie arbeitet viel rascher und ist für die Fabrikation aus Spiritus bezw. Branntwein wohl allgemein im Gebrauch, sie lässt sich auch für die Gewinnung von Wein- und Getreideessig benutzen. Dies geschieht aber nicht, da bei Anwendung von nicht klarem Essiggut leicht Verstopfungen in den „Bildern" (s. u.) eintreten. Man bedient sich für jene Rohstoffe daher meist des älteren Verfahrens. — Die Pasteur'sche Methode soll bislang nur für die Verarbeitung von Weinessig in einer Fabrik in Orléans (Breton Laugier) verwandt werden.

Aufsicht. Erzeugniss. Der Gehalt eines Essigs an *Essigsäure* lässt sich, weil verschieden starke Essige dasselbe specifische Gewicht besitzen können und weil die fremden vorhandenen Stoffe dasselbe beeinflussen, nicht aräometrisch ermitteln. Früher bediente man sich des Otto'schen Acetometers, eines an einer Seite zugeschmolzenen Glasrohres, in welches bis zu einer bestimmten Marke Lakmustinktur, bis zu einer weiteren von dem zu prüfenden Essig gegeben wurde. Nun

setzte man so lange von einer Ammoniakflüssigkeit von bestimmtem Titer zu, bis die Farbe der Flüssigkeit wieder blau erschien. Die Calibrirung der Röhre war derart, dass man an dem Theilstrich, bis zu welchem man Ammoniaklösung zusetzen musste, direkt Procente ablas. In neuerer Zeit wird der zu untersuchende Essig einfach mit Normalalkalilauge in bekannter Weise titrirt. — *Verfälschung* durch Schwefelsäure wird daran erkannt, dass man den zu prüfenden Essig mit einer Spur Stärkemehl kocht. Dieses wird, wenn Schwefelsäure zugegen war, in Zucker übergeführt und dann von Jod nachher nicht gebläut. Oder man dampft den Essig im Wasserbade mit einer kleinen Menge Rohrzucker ein; eine beim Trockenwerden eintretende Schwärzung beweist die Gegenwart von freier Schwefelsäure. — Zur Nachweisung freier Salzsäure muss man den Essig destilliren und das Destillat mit Silbernitrat prüfen. — Zur Nachweisung der zuweilen zugesetzten scharfen Pflanzenstoffe (spanischer Pfeffer, Seidelbast u. a.) wird der Essig (zuletzt im Wasserbade) zum Syrup eingedampft, diesen nimmt man wieder mit Wasser auf und prüft die Lösung nach dem genauen Neutralisiren mit dünner Natriumcarbonatlösung auf ihren Geschmack. Bei scharfem Geschmack liegt eine Verfälschung mit scharfen Pflanzenstoffen vor.

Verarbeitung von Spiritus bezw. Branntwein.

Allgemeines. Die Verarbeitung von Branntwein ist die in Deutschland herrschende. Fast durchgängig verwendet man dabei das sogenannte Schnellessigverfahren.

Erzeugniss. Spritessig, mit 6—14 proc. Essigsäure, s. allgem. Th. d. Abschn. S. 433. Der Spritessig ist farblos, kommt aber vielfach, künstlich gefärbt, als Weinessig in den Handel. *Verfälschungen* s. allgem. d. Abschn. S. 435.

Rohstoff. **Hauptrohstoff.** Branntwein von 6—10 Proc. Alkohol, der jedwedem Rohstoffe entstammen kann. Da die im Spiritus enthaltenen höheren Homologen des Aethylalkohols vom Butylalkohol an nicht in nachweisbaren Mengen oxydirt werden, so ist die Verwendung von möglichst fuselfreiem Alkohol angezeigt. Das Vorkommen von Aldehyd im Alkohol soll für die Fabrikation nachtheilig sein; grössere Mengen vermögen die Oxydation völlig aufzuheben (Kramer). Diese auffallende Thatsache ist mit Pfund's Angabe, wonach bei ungenügendem Luftzutritte Aldehyd entsteht, schwer zu vereinigen. — **Hülfsrohstoff.** Essig.

Fabrikation. **Uebersicht.** Das *ältere Verfahren* schliesst sich fast ganz der Verarbeitung von Getreidemaischen bezw. Wein (S. 442 u. 445) an.

Bei der *Schnellessigfabrikation* giebt man dem in Essig überzuführenden Spiritus eine Koncentration von 6—10 Proc., versieht ihn mit noch 20 Proc. Essigsprit und bringt dies „Essiggut", auf 26—27° C. vorgewärmt, dadurch in sehr innige Berührung mit der Luft, dass man es an Hobelspähnen oder anderen Materialien, welche eine grosse Oberfläche darbieten, langsam herabsickern lässt. Möglichste Reinheit und Klarheit des Essigguts ist Hauptbedingung. Unter diesen Verhältnissen entwickelt sich wahrscheinlich (aus den Sporen in der Atmosphäre) die Mycoderma aceti und findet die ihrem Leben zusagendsten Bedingungen. Zusätze von Bierwürze, Malzauszug u. dergl. zu dem Essiggut machen erfahrungsmässig die Fabrikation unabhängiger von dem Witterungswechsel. — Ein den Betrieb, namentlich die Reinhaltung des Essiggutes erschwerender Umstand, ist das Auftreten eines Insektes, der Essigfliege in den Essigfabriken. Man kann der Verbreitung derselben nur durch Abhaltung des Sonnenlichtes, womöglich auch des Tageslichtes vorbeugen. — Färbung des Essigs. Rothfärbung erreicht man mit Malvenblättern oder Heidelbeeren, Gelbfärbung durch Zuckerkouleur. — Ausbeute. Während 1 lproc. Alkohol theoretisch 1 kgproc. Essig liefern müsste, wird doch in der Regel, wenigstens bei der Schnellessigfabrikation, mit nicht weniger als 12 Proc. Verlust gearbeitet und zwar ist der Verlust um so grösser, je stärker das zu erzielende Fabrikat sein soll; derselbe beträgt bei sogen. dreifachem Essig mehr als 20 Proc. Ein Theil dieses Verlusts ist der Verdunstung von Alkohol zuzuschreiben (um so mehr, je höher die Temperatur ist), ausserdem entzieht sich eine gewisse Menge des Alkohols der Oxydation, und zwar um so mehr, je mehr Alkohol das Essiggut enthält, dann ist noch ein Verlust durch den Gehalt des Aethylalkohols an höheren Homologen bedingt. Da man es schwer ermöglicht, bei Sommertemperatur und namentlich bei häufig eintretendem Gewitter einen absolut geregelten Gang einzuhalten, so arbeitet die grosse Mehrzahl der bestehenden Essigfabriken mit einem Durchschnittsverlust von ungefähr 20 Proc. In der günstigsten Jahreszeit (Frühjahr und Herbst) führt 1 cbm guter Buchenspähne 200 bis 250 lproc. in 24 Stunden in Essig über. 1 Bilder (s. u.) verarbeitet in 24 Stunden 3 l absoluten Alkohol, bezw. erzeugt 75 l Essig.

Ausführung. *Schnellessigfabrikation.* Apparat. Man vollzieht den Process in den sogenannten Essigbildern oder Bildern (Fig. 37 S. 440). Dies sind hölzerne, mit Buchenholzspähnen gefüllte Fässer, welche senkrecht auf einer Unterlage stehen und nach unten häufig konisch zulaufen. Sie besitzen bis zu 1,50 m Durchmesser und 2 bis 3 m Höhe. Je grösser der Raum der Bilder ist, um so geringer sind die für den Betrieb gefährlichen Temperaturschwankungen. 6 cm unter dem oberen Deckel *C* befindet sich ein Siebboden (Senkboden) *D* mit 300 bis 400 Löchern von ungf. 6 mm Durchmesser, welche koncentrisch oder in graden Linien, die sich unter rechtem Winkel schneiden, angeordnet sind. In diese Löcher werden fingerlange Bindfäden eingeknotet (auch wohl ausgedroschene

Kornähren befestigt), damit das Essiggut an diesen herabrieseln könne. In dem Senkboden befinden sich ausserdem eine Anzahl Glas- oder andere Röhren zum Austritt der Luft. 40 bis 50 cm über dem untern Boden befindet sich gleichfalls ein Siebboden *B*, unter dem sich der Essig ansammelt; 5 cm darüber sind um die ganze Peripherie 10 bis 15 etwa 15 mm weite Löcher *C* vertheilt, welche nach innen schräg abwärts gehen, damit keine Säure ausfliessen könne. Durch diese Oeffnungen tritt die Luft in den Apparat ein und fliesst somit dem herabrieselnden Essiggut entgegen; oben angekommen, wird sie durch geeignete Röhre in den Schornstein geführt. Nur zwischen den beiden Siebböden befinden sich Buchenhobelspähne. In neuerer Zeit benutzt man auch Holzkohle, Coks oder, zur Erzielung einer grösseren Oberfläche und in Folge dieser einer Beschleunigung des Vorgangs, grosse, fast die ganze Länge des Bilders besitzende Spähne (Spiralen). Auch Holzklötze werden neuerdings verwendet, jedoch sind die Ansichten über ihren Werth noch getheilt. — Der obere Deckel besitzt zum Einfüllen des Essigguts und zum Zutritt der Luft in der Mitte eine 25 qcm weite Oeffnung, die lose geschlossen oder offen gehalten wird. — In etwas mehr als der halben Höhe der Bilder steckt ein Winkelthermometer, welches mindestens 15 cm tief ins Innere des Fasses reicht; dicht über dem untersten Boden ist ein hölzerner oder (besser) gläserner Schwanenhalshahn *E* zum Ablassen des Essigs eingesetzt. — Die Bilder stehen in der Essigstube, die man ungf. 20° bis 25° C. warm hält.



Fig. 37.

Betrieb. Ehe man die Essigbilder beschickt, werden sie mit weichem Wasser gut ausgelaugt und sodann mit den Buchenholzspähnen sorgfältig gefüllt. Nun säuert man zunächst an, indem man Essig von der Stärke, wie er dargestellt werden soll und von einer Temperatur von 25 bis 30° C. auf den oberen Siebboden giesst und erst nach einigen Tagen (unten) abzapft. Die Operation wird wiederholt, bis der Essig beim Durchlaufen an Stärke nicht mehr einbüsst. Dieser „Ansäuerungsessig" ist der Fabrikation verloren. Nun wird das Essiggut d. h. 6 bis 10 proc. Spiritus, 25 bis 28° C. warm, mit Zusatz von etwas Essig, in Zwischenräumen von einer Stunde und mehr, mitunter auch ununterbrochen, aufgegeben. Die Temperatur erhebt sich in den Bildern auf 38 bis 42° C. — Das Gut muss zur vollständigen „Säuerung" den Bilder 3 bis 4 mal durchfaden, bevor es in Essig verwandelt ist. — Da eine Aenderung im

Koncentrationsgrade des durchlaufenden Essigs die Wirkungskraft der Bilder zu schädigen scheint, so verwendet man stets mehrere Apparate nebeneinander, einen jeden für einen bestimmten Koncentrationsgrad. — Weil die aus den Bildern oben austretende Luft mit Säure und Alkoholdampf beladen ist, so hat man vorgeschlagen, dieselbe behufs Verwerthung des sonst verlorenen Essigs durch ein Schlangenrohr gehen zu lassen, oder zur Grünspanbildung über Kupfer zu leiten.

Neuere Verbesserungen in der Schnellessigfabrikation. Da durch einen Ueberschuss von Luft und durch die in Folge hiervon eintretende Temperaturerhöhung (Reaktionswärme) die Verdunstung vergrössert und die Essigsäure weiter zu Kohlensäure oxydirt wird, da ferner Mangel an Luft die Bildung erheblicher Mengen von Aldehyd veranlassen kann (Pfund), so erleichtert eine genaue Regelung der zutretenden Luft den Betrieb erheblich. Man erreicht dies am leichtesten dadurch, dass man die verbrauchte Luft durch einen mit Regulir-Vorrichtung versehenen Kanal mittelst eines gut ziehenden Schornsteines oder mittelst eines Ventilators fortsaugt. — Um zu vermeiden, dass die den Apparat verlassende Luft Alkoholdampf mit hinwegführe, lässt man in neuerer Zeit die Luft mitunter von oben eintreten, so dass Luft und Essiggut mit einander fallen. Die Luft wird dann von unten mittelst eines Schornsteins, häufig auch mittelst einer Luftpumpe, abgezogen, sie führt von der viel schwerer flüchtigen Essigsäure nur wenig fort. Der dem Verfahren gemachte Vorwurf, dass, wenn unverbrauchtes Essiggut in die untern Schichten des Bilders gelange, dasselbe nicht mit reiner, zur Oxydation ausreichend sauerstoffhaltigen Luft in Berührung komme, ist nicht stichhaltig, da die Luft beim Austritt aus dem Bilder noch immer ungf. 10 Proc. Sauerstoff enthält. Die einzige Schwierigkeit bei diesem Verfahren liegt in dem Erforderniss eines beständigen und gleichbleibenden Zuges. — Da die beim gewöhnlichen Verfahren (wo Luft und Essiggut einander entgegenfliessen) durch die Zuglöcher eintretende Luft das Bestreben hat, möglichst rasch nach der Austrittsöffnung im Deckel hinzuströmen und sich dieser demnach in möglichst gerader Linie zu nähern, so ist es sehr schwierig, in der Mitte des Bilders eine gleichmässige Oxydation des Alkohols zu erreichen. Dieselbe wird am schwächsten in dem durch die Luftströmung umzogenen kegelförmigen Raume in der Mitte der Bilder sein; dieser mehr oder weniger „träge" Raum wächst mit dem Durchmesser des Bilders, und zwar im Quadrat. Etwas kann man dem Uebelstande durch Einfügen von Glasröhren in einige der unteren Luftzutrittsöffnungen, so dass die Luft weiter in die Mitte hineingelangt, abhelfen. Vollständiger erreicht man die Beseitigung dadurch, dass man die Luft an der tiefsten Stelle des Bilders und in der Richtung seiner Axe eintreten lässt. Eine kurze hölzerne Röhre ist in der Mitte des untersten Bodens derart eingekittet, dass ihr oberer Rand noch ein wenig über den höchsten Stand des (zwischen den beiden Böden angesammelten) Essigs herausragt. Damit nicht Theile der herabtropfelnden Flüssigkeit in diese Röhre gelangen, ist dieselbe lose mit einer Kappe (einem hölzernen, auf drei Füssen ruhendem Dach)

bedeckt. Bei Awendung dieser Vorrichtung werden zweckmässig die drei oder vier Glasrohren, die im (oberen) Senkboden nahe dem Mittelpunkt angebracht sind, etwas weiter von demselben entfernt. Man hat zu dem gleichen Zwecke auch wohl den Durchmesser der Bilder vergrossert. — Die meist gebrauchliche Art, das Essiggut im Bilder zu vertheilen, der Senkboden mit eingeknotetem Bindfaden u. s. w. hat den Uebelstand, dass, wenn dieser Boden nicht genau horizontal liegt (und es ist kaum möglich, ihn auf die Dauer in dieser Lage zu erhalten), ein ungleichmassiges Abtröpfeln des Essigguts stattfindet. Aber selbst bei horizontaler Lage kommen Unregelmassigkeiten dadurch vor, dass einzelne Bindfaden starker aufquellen und dass der Essigpilz auf den Senkboden gelangt und die Oeffnungen mehr oder weniger verstopft (Essigkahm, Essigmutter). A. Rose wendet einen Senkboden ohne Bindfaden, aber mit engeren Löchern an und verbreitet das Essiggut auf demselben durch eine Schaukelvorrichtung oder Wippe, wie sie in den Coksthürmen der Schwefelsäurefabriken üblich ist. Andere beseitigen den Senkboden ganz und verwenden zum Vertheilen das schottische Drehkreuz (sparger), eine dem Segner'schen Wasserrade ähnliche Einrichtung. Das Reservoir, welches das Essiggut für jedesmal 24 Stunden enthalt, speist durch ein, mit Kautschukschlauch und stellbarer Klemme versehenes Glasrohr ein sogenanntes Heberfässchen, welches wiederum dies Segner'sche Rad beschickt. Auf diesem Wege ist Pfund dahin gelangt, das Essiggut in beliebigen Mengen und in beliebigen Zeitraumen selbstthätig zu vertheilen, ferner den Betrieb auch während der Nacht fortdauern zu lassen, wodurch die Leistungsfähigkeit der Bilder um ungf. $^1/_3$ erhöht wird, weiter die Arbeiter aus der Essigstube fern zu halten und dem Erscheinen der Essigfliege, welche sich immer da findet, wo verschutteter Essig, namentlich an den vom Lichte getroffenen Stellen, auftrocknet, vorzubeugen.

Andere Konstruktionen der Essigbilder, z. B. von Singer (Muspratt's Chemie II 971) haben sich nicht bewährt. Der Singer'sche Essiggenerator besteht im wesentlichen aus einer Anzahl übereinander stehender flacher Holzgefässe, welche durch hölzerne Rohren so verbunden sind, dass die Essigmischung tropfenweise aus einem Gefäss in das nächst tiefere rinnt und dabei die Rohren passirt. Jede der Röhren besitzt in der Mitte zwei der Lange nach verlaufende Spalten, durch welche die Luft freien Zutritt hat. Der ganze Apparat steht in einem eigens konstruirten Gehause, welches ihn vor Abkuhlung sowie vor zu raschem Luftzutritt schutzt. Durch den Singer'schen Apparat soll dem Alkoholverlust der gewöhnlichen Essigständer vorgebeugt sein (Wagner), was Bronner jedoch bezweifelt.

Verarbeitung von Wein.

Allgemeines. Diese Industrie wird nur in weinreichen Ländern, am ausgedehntesten im südlichen Frankreich und in der Gegend von Orléans betrieben. Man bedient sich fast

allgemein noch des älteren, langsamen Verfahrens; jedoch soll auch die Pasteur'sche Pilz-Kulturmethode (z. B. in der Fabrik von Bretan-Langier in Orléans) angewandt werden.

Erzeugniss. Weinessig (ca. 8 Proc. Essigsäure), er ist wegen seines Aromas (Blume) die geschätzteste von allen Essigarten. Am beliebtesten ist der aus weissem Weine gewonnene (s. allgem. Th. d. Abschn.). Er wird ausschliesslich als Tafelessig verwandt.

Rohstoff. Wein, am geeignetsten ist alter, weisser Wein. Je schlechter der Wein ist, um so schlechter fällt auch der Essig aus. Trüber Wein muss zunächst geklärt werden, sonst ist auch der Essig trübe.

Fabrikation. **Uebersicht** s. S. 435. Bei der Verwendung von rothem Wein wird der fertige Essig durch (gereinigte) Knochenkohle entfärbt.

Ausführung. *Altes Verfahren.* Apparate u.s.w. Der Vorgang findet in kleinen liegenden Fässern aus Eichenholz von 200 bis 400 l Inhalt statt. Jedes Fass besitzt ausser der Einfüllöffnung am obern Theile, an zwei einander gegenüberliegenden Stellen Durchbohrungen für den Umlauf der Luft. Man stellt die Fässer in 2, 3 auch 4 Reihen in der „Essigstube", die auf 25 bis 30⁰ geheizt wird, so auf, dass die hinteren höher als die vorderen zu stehen kommen. Früher wurden die Fässer während der Sommerzeit auch wohl im Freien untergebracht (Essigfeld). — Betrieb. Beim Beginne desselben füllt man die Fässer bis zu $^1/_3$ mit starkem siedendem Essig. Ist dieser nach ungefähr 8 Tagen in das Holz eingedrungen, so werden in jedes Fass 10 l abgeklärten Weins gegeben; dieses wiederholt man nach je 8 Tagen drei- bis viermal. Nach 4 Wochen werden schon 40 l Essig abgezogen und darauf 10 l Wein wieder zugesetzt; diese Vornahme wiederholt man so oft als zulässig fortwährend. Dadurch dass der an der Oberfläche gebildete Essig seines höheren specifischen Gewichtes wegen zu Boden sinkt, findet eine fortwährende Circulation statt und werden immer neue Schichten des Essigguts zur „Säuerung" an die Oberfläche geführt. Das Fass bleibt auf diese Weise etwa bis zur Hälfte gefüllt. — Alle 6 bis 8 Jahre müssen die Fässer geleert und gereinigt, nur alle 25 Jahre brauchen sie erneuert zu werden. — Unregelmässigkeiten. Mitunter wird die Essigbildung „träge", einige Fässer hören auf zu arbeiten. Dies rührt entweder von einer „Erkältung" der Fässer durch den starken Luftzug oder von der Bildung eines Schmarotzerpilzes, des sogenannten Essigaales her, der ebenfalls Sauerstoff verbraucht und den Mycoderma aceti im Kampfe ums Dasein überwindet. Diesem Uebelstande kann durch Zusatz von starkem Weine, durch stärkere Heizung, oder schlimmsten Falles durch Entleerung der Fässer und Einfüllen von frischem, heissen Essig abgeholfen werden. — Ausbeute. Ein Fass liefert jährlich noch einmal so viel Essig wie es enthalten kann, nämlich 5 hl.

Verfahren von Pasteur (nach v. Wagner's Handbuch d. chem. Technologie). Auf eine Flussigkeit, welche aus Wasser mit 2 Proc. Alkohol und 1 Proc. Essig besteht, und ausserdem kleine Mengen von Phosphaten des Kaliums, Ammons, Calciums und Magnesiums enthalt, wird der Essigpilz ausgesaet. Die kleine Pflanze entwickelt sich und bedeckt bald vollstandig die Oberflache der Flussigkeit. Gleichzeitig wird der Alkohol sauer. Sobald der Vorgang im regelmassigen Betriebe, sobald etwa die Halfte des vorhandenen Alkohols in Essig verwandelt ist, setzt man jeden Tag kleine Mengen Wein zu. Wenn die Wirkung schwacher zu werden beginnt, wartet man die vollstandige Sauerung des in der Flussigkeit noch enthaltenen Alkohols ab, zieht dann den Essig ab und sammelt die Pflanze, um sie zu waschen und von neuem zu benutzen.

Aufsicht. Betrieb. Um zu erkennen ob die *Essigbildung* gut verlaufe, benutzt man (ausser den titrimetrischen Methoden) vielfach ein empirisches Mittel, indem man einen weissen Stab in die Fasser eintaucht. Bei gutem Verlaufe uberzieht sich derselbe mit einem dichten, weissen Schaume (Essigblume), bei ungünstigem ist der Ueberzug roth (es muss sodann besser geheizt und Wein zugesetzt werden).

Verarbeitung von zuckerhaltigen Pflanzentheilen.

(Ruben, Beeren, Obstmost u. s. w.)

Allgemeines. Diese Industrieen werden wohl nirgends im Grossen betrieben. Warm befurwortet ist namentlich von Frankreich aus die Verarbeitung der nicht auf Zucker gezogenen, also geringwerthigeren Zuckerrube.

Erzeugniss. Rüben-, Beeren-, Obstessig u. s. w. s. S. 435.

Rohstoff. Ruben s. Rubenzuckerfabrikation, Beeren, Obst u. s. w. s. Spiritusfabrikation.

Fabrikation. Der Essigerzeugung geht stets die von Alkohol voran. Man verarbeitet (wie in der Spiritusfabrikation) entweder die Pflanzentheile unmittelbar oder scheidet vorher den Saft aus ihnen ab.

Verarbeitung von Ruben. *Rübensaft* vermischt man nach stattgehabter Gahrung mit Essig und treibt mittelst Geblase durch dieses Gemisch einen ununterbrochenen Luftstrom. Gleichzeitig wird je nach Erforderniss erwarmt (Neale und Duyck). — *Rubenschnitzel* werden nach Leplay in gahrenden Rübensaft getaucht, wodurch der Saft innerhalb der Zellen in Gahrung kommt, sodann setzt man sie der Luft aus und fuhrt dadurch den Alkohol in Essig uber. Der letztere wird entweder durch Destillation mit Wasserdampfen oder durch methodisches Auslaugen gewonnen.

Verarbeitung von Obst u. s. w. Auch bei der Darstellung von Obstessig kann man entweder das zerriebene Obst selbst, oder den davon abgepressten Most der geistigen Gährung überlassen. Bei Anwendung von Himbeeren und Johannisbeeren werden zweckmassig die gequetschten Fruchte benutzt, bei Heidelbeeren hingegen der Saft. Da alle diese Früchte gewohnlich arm an Zucker

sind und da ferner nur die geringsten Sorten auf Essig verarbeitet werden, so fällt ein solcher Essig stets schwach aus. Weil nun ein schwacher und an schleimigen Stoffen reicher Essig leicht „umschlägt", so setzt man dem zerriebenen Obste entweder Stärkezuckerlösung oder der gegohrenen Flüssigkeit Alkohol zu.

Cadet de Gassicourt hat eine Vorschrift zur Darstellung von *Essig aus Zuckerwasser, Hefe und Gummi* (das letztere um die Hefe suspendirt zu halten) gegeben, Chaptal eine solche aus verdünntem *Alkohol, Stärkekleister und Hefe.* Nach Döbereiner wird einer Lösung von *Zucker und Weinstein Hefe* zugesetzt, nach etwa 8 Tagen Branntwein und Essig, worauf das Gemisch in Säuerungsfässer kommt.

Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn.

Verarbeitung von stärkemehlhaltigen Stoffen.

(Getreide-, Malz-, Bieressig.)

Allgemeines. Diese Industrie wird nur in England und Schweden, wo die Steuergesetzgebung die Verarbeitung von Spiritus unmöglich macht, ausgeführt.

Erzeugniss. Malz-, Bieressig (3 bis 8 Proc. Essigsäure). Derselbe unterscheidet sich vom Spiritusessig durch einen eigenthümlichen, bei einigen Sorten sehr angenehm milden, bei anderen unangenehmen, faden Beigeschmack und durch seine dunklere Färbung; vom Weinessig ist er durch gänzlichen Mangel von Aroma unterschieden.

Rohstoff. Getreide bezw. Malz (wie bei der Bierfabrikation, nur wird kein oder wenig Hopfen verwandt).

Fabrikation. **Uebersicht.** Die Verarbeitung gleicht in ihrem ersten Theile (Darstellung einer gegohrenen Würze) der Bierbrauerei (S. 373) in ihrem zweiten (Säuerung der Würze) der Weinessigfabrikation (S. 443).

Ausführung. Die *Säuerung der Würze* nimmt man (in England) häufig vom Frühjahr bis zum Herbst im Freien vor (Essigfeld). Die in parallelen Reihen aufgestellten Fässer empfangen die (noch nicht ganz ausgegohrene Würze) durch geeignete Rohrleitungen. Durch eben solche wird der fertige Essig in die Vorrathsräume zurückgeführt, wo er durch Filtration, durch Stroh, Hobelspähne, am besten durch Weinkämme und Rappen, die sich in einem Bottich mit Siebdoppelboden befinden, noch eine Klärung erfährt. Je nach der Temperatur, dem Alkoholgehalt des Essigguts und der Grösse der Fässer dauert die Essigbildung 4 bis 20 Wochen und mehr. Der abgezogene Essig wird mit einer kleinen Menge Alkohol vermischt, damit er sich gut hält.

Aufsicht s. allgem. d. Abschn

Essigsäure und Eisessig.

Allgemeines. Die Fabrikation wird namentlich in Frankreich betrieben.

Erzeugniss. Essigsäure, in reinster und stärkster Gestalt Eisessig, auch Radikalessig genannt.

Eigenschaften. Die reine Essigsäure krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen Krystallen, die bei + 17° schmelzen, bei 118° sieden. Specifisches Gewicht 1,056 (bei 15,5°), dasselbe nimmt mit der Verdunnung anfangs zu; die 77- bis 80-procentige Saure hat das höchste specifische Gewicht, 1,0754 (bei 15,5°). Dann nimmt dasselbe wieder ab; die 50 procentige hat ungefähr dasselbe specifische Gewicht wie die wasserfreie. — Die Essigsaure enthalt häufig Spuren von empyreumatischen Stoffen (Holzessigsaure), selten von Mineralsauren und Metallen.

Die Verwendung der Essigsäure gründet sich namentlich auf ihr grosses Lösungsvermogen für viele Kohlenstoffverbindungen (ätherische Oele, Farbstoffe, Harze, Campher, Gummi, Stärkemehl, Kleister, Leim, Kasëin, Eiweiss u. s. w.) Sie wird in der Fabrikation von Anilin von Anilin- und Anthracenfarbstoffen, in der Färberei (zu den Beizen s. d.), bei der Darstellung chemischer Präparate, in der Pharmacie, Photographie, im wissenschaftlichen Laboratorium und für viele andere Zwecke verwendet.

Nebenerzeugniss (Abfall). Salze der Salz- oder Schwefelsäure und des Natriums oder Calciums.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Essig bezw. Acetate (Calcium oder Natriumsalze). Der aus Alkohol dargestellte Essig bezw. die entsprechenden Acetate werden den aus Holz gewonnenen vorgezogen, da letztere die ganze Reihe der Fettsäuren bis zur Capronsäure enthalten. — **Hülfsrohstoff** Salzsäure, selten Schwefelsäure.

Fabrikation. Essigsäure. Der Essig wird zunächst an eine Base (Kalk-Natron) gebunden und das Acetat zur Trocknen gebracht. Die Acetate werden dann mit Salzsäure oder Schwefelsäure destillirt. Die Anwendung der letzteren hat den Uebelstand, dass leicht Schwefeldioxyd entsteht und in das Destillat mit hinubergerissen wird; bei der Verwendung von Salzsäure ist die Gefahr vorhanden, eine durch Salzsaure verunreinigte Essigsaure zu gewinnen. — Für die Darstellung von Essigsaure zu technischem Gebrauche benutzt man das Calciumsalz, für die Erzielung reiner Essigsaure geht man gewöhnlich von dem

Natriumsalze aus, da dieses sich leichter durch Krystallisation reinigen lasst. Man destillirt aus gusseisernen Blasen, deren Wandungen durch Chamottebeschlag geschutzt sind. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsaure wird eine Essigsaure bis zu 60 Proc. erhalten.

Eisessig. Zur Darstellung desselben muss das Natriumacetat zuvor entwässert und geschmolzen werden. Die hierzu früher benutzten tiefen Schmelzgefasse führten oft durch Hineinfallen von nicht entwassertem Salze in die am Boden befindlichen geschmolzenen Salzmassen zu gefahrlichen Explosionen. Daher werden neuerdings ganz flache Gefasse benutzt und diese von oben erhitzt. — Das Destillat enthalt, da die zur Zersetzung verwendete Schwefelsaure niemals reines s. g. Monohydrat ist, noch immer mehrere Procent Wasser. Um dieses Wasser zu entfernen, bedarf es wiederholter Rectificationen, oder auch, wo die klimatischen Verhältnisse es gestatten, wiederholten Ausfrierenlassens. Die Rectification geschieht in mit Silberkuhlern verbundenen kupfernen Blasen, in der Regel über Kaliumbichromat, oder noch besser über Kaliumpermanganat (zum Schutze des Metalls zweckmassig im Kohlendioxydstrom).

Aufsicht. Essigsäure. Zur Prüfung derselben auf ihren *Gehalt* bedient man sich gewöhnlich des Citronenöls. Löst die Säure Citronenöl in jedem Verhältnisse, so enthalt sie 99 Proc. $C_2H_4O_2$; einem Lösungsverhaltniss von 1:10 entspricht ein Gehalt von 95 bis 96 Proc. Die Veranderlichkeit des Citronenöls beeintrachtigt indessen die Zuverlassigkeit dieser Methode insofern, als ein theilweise verharztes Oel weit leichter von Essigsäure gelöst wird. — Nach Rüdorff schmilzt reine Essigsäure (100 Proc.) bei 16,70°, eine Säure von 94 Proc. hat bereits einen um 8° niedrigeren Schmelzpunkt. — Auf *empyreumatische Stoffe* pflegt man mit einer Lösung von Kaliumpermanganat zu prüfen. Diese soll durch reine Essigsäure nicht entfärbt werden. Da aber starke (96 Proc. haltende) Essigsäure ein vortreffliches Lösungsmittel für die in der Atmosphäre schwebenden Organismen bildet, so ist auch diese Methode nicht immer brauchbar.

XII. Farbstoffe.

Uebersicht.

Erzeugniss. Farbstoffe. Dieselben kommen in schönen Krystallen als mehr oder weniger feines Pulver, oder zu kleinen, mehr oder minder harten Stückchen oder Brocken gepresst, oder in Form eines steifen Breies (en pâte), unter Umständen auch in Lösung u. s. w. in den Handel. Häufig benutzt man. z. B. in den Färbereien, den farbeführenden Rohstoff (Farbhölzer, Farbwurzeln u. s. w.) unmittelbar.

Eintheilung. Abgesehen von dem Falle, dass der Farbeneindruck, welchen ein Körper erzeugt, nicht dadurch hervorgebracht wird, dass der Körper selbst weisses Licht zerlegt (Perlmutter, Schillerglas), kann man die Farbstoffe eintheilen 1) nach ihrer Herkunft (z. B. Pflanzen-, Thierfarbstoffe), 2) nach Art der Verwendung (z. B. Maler-, Zeugfarben), 3) nach der Farbe (weisse, rothe, grüne, gelbe u. s. w. Farbstoffe). Eine Eintheilung 4) nach ihren sonstigen Eigenschaften, namentlich nach der Zusammensetzung, ist wegen der Mannigfaltigkeit und Verschiedenheit dieser letzteren (s. u.) nicht angezeigt.

1) Gruppirung nach der Herkunft (im folgenden zu Grunde gelegt). Der Rohstoff zur Fabrikation der Farbstoffe ist entweder A) unmittelbar der Natur entnommen oder er entstammt B) (als Roherzeugniss) der Industrie. Im ersten Falle kann man unterscheiden zwischen a) mineralischen, b) pflanzlichen und c) thierischen Farbstoffen. Im zweiten Falle ist entweder a) Metall oder b) Kohlenstoff ein nie fehlender Bestandtheil des Farbstoffs. [Wenn man zwischen „metallischen" und „kohlenstoffhaltigen" Farbstoffen unterscheidet, so liegt allerdings eine Ungenauigkeit in dem Umstande, dass auch metallische Farbstoffe mitunter Kohlenstoff enthalten (z. B. Bleiweiss) und dass viele Theerfarbstoffe (z. B. Anilinblau) Alkalisalze darstellen.] — Unter den s. g. kohlenstoffhaltigen Farbstoffen

spielen die aus dem Steinkohlentheer gewonnenen die Hauptrolle, die von der Harnsäure, dem Cinchonin u. s. w. abgeleiteten werden im grossen nicht mehr dargestellt. Die Theerfarbstoffe sind Abkömmlinge α) des Benzols (C_6H_6) — und zwar entweder a) des Anilins $C_6H_5.NH_2$ oder b) des Phenols $C_6H_5.OH$ — β) des Naphtalins, γ) des Anthracens. — Eine Uebersicht liefert die folgende Tabelle.

A) Unmittelbar der Natur entstammende Farbstoffe:
- a) aus dem Mineralreich (z. B. Ocker),
- b) aus dem Pflanzenreich (z. B. Krapp),
- c) aus dem Thierreich (z. B. Carmin).

B) Aus Roherzeugnissen der Industrie gewonnene Farbstoffe:
- a) Metallfarbstoffe (z. B. Zinkweiss),
- b) kohlenstoffhaltige Farbstoffe
  - I. Theerfarbstoffe, entstammend:
    - α) dem Benzol,
      - a) dem Anilin,
      - b) dem Phenol,
    - β) dem Naphtalin,
    - γ) dem Anthracen.
  - [II. Farbstoffe der Harnsäure, des Cichonins u. s. w.]

2) Gruppirung nach der Art der Verwendung. Wenn man einem Körper Farbstoff ertheilt (ihn färbt), so erstreckt sich die Färbung entweder A) nur auf die Oberfläche, oder sie geschieht B) durch die ganze Masse. — Bei der Ueberziehung der Oberfläche eines Körpers mit Farbstoff (A) hat man zwischen 2 Fällen zu unterscheiden, nämlich ob a) die Abgrenzung zwischen Farbstoff und der zu bedeckenden Fläche eine verhältnissmässig leicht bemerkbare sei (Maler-, Porzellan-, Glasemaille-Farben) oder ob dieselbe b) eine so feine, dass sie selbst mikroskopisch nicht zu erkennen ist (Faserfärben: Zeug-, Leder-, Haar- u. s. w. Färberei). Häufig wird behauptet, dass im ersten Falle der Farbstoff durch mechanische Anziehung (Adhäsion), im zweiten vermöge chemischer Bindung (und daher fester) an dem gefärbten Stoffe hafte. Dieses ist schon darum nicht richtig, weil auch in einzelnen Fällen der Faserfärbung der Farbstoff so lose auf der Oberfläche des Gewebes befestigt ist, dass er sich zum Theil mechanisch ablösen lässt (Körperdruck). Dann ist es noch durchaus unentschieden, ob in der Zeugfärberei und -druckerei (s. d.) die Bindung zwischen Faser und Farbstoff eine wirklich chemische sei. Es lässt sich z. B. recht wohl denken, dass die Farbstoffmoleküle (im physikalischen Sinne verstanden) sich in molekularen Oeffnungen der Elementarfasern gewissermaassen eingeklemmt und so festgehalten befinden. — Bei der Färbung in der Masse (B) wird dieselbe entweder a) mit gelösten Stoffen vorgenommen (Spiritus, Essig, Glas u. s. w.) oder b) mit ungelösten (häufig Papiermasse, gewisse Toiletteseifen, künstliche Steine u. s. w.).

Bei der Färbung der Oberfläche (A) und zwar da, wo die Abgrenzung zwischen Farbstoffen und zu färbendem Stoffe eine

Gruppirung der Farbstoffe nach der Art der Verwendung.

- A) Farben der Oberfläche
  - a) Abgrenzung zwischen Farbstoff und gefärbter Fläche leicht bemerkbar
    - Anstrich-, Maler-, Pastell-Farben
    - Porzellan- und Glasemaille-Farben
    - einige Zeugdruck-Farben (Körperfarben)
    - Bindemittel
      - α) entweichend (Wasserfarben)
      - β) bleibend (Oelfarben),
      - γ) theilweise entweichend, theilweise bleibend (Leim-, Gummi- u. s. w. Farben),
      - δ) durch Abkühlung erstarrend (Porzellan-, Glasemaille-Farben).
  - b) Abgrenzung zwischen Farbstoff und gefärbter Fläche selbst mikroskopisch nicht bemerkbar
    - Faserfärbung (Zeug, Leder, Haare u. s. w.)
- B) Färben in der Masse
  - a) mit gelösten Stoffen
    - in der Kälte (Spiritus-, Essig- u. s. w. Färbung)
    - in der Wärme (Glasmassefärbung)
  - b) mit nichtgelösten Stoffen (Papiermasse, verschiedene Toiletteseifen, künstliche Steine).

leicht bemerkbare ist (a), ist zur Befestigung des ersteren immer ein Bindemittel erforderlich. Dieses kann entweder α) ein nach der Auftragung entweichendes sein (Wasser — Wasserfarben im engeren Sinne) oder β) ein bleibendes (Oel — Oelfarben unter Veränderung [Verhärtung] des Bindemittels) oder γ) ein theilweise entweichendes, theilweise bleibendes (Leim — Leimfarbe; auch Wasserfarben im weiteren Sinne genannt, weil ein in Wasser lösliches Bindemittel vorhanden ist) oder δ) ein durch Abkühlung erstarrendes (Glas-, Porcellan-Farben). [S. die umstehende Tabelle.]

Es liessen sich hier auch noch andere Gesichtspunkte zur Eintheilung der Farbstoffe verwerthen, so z. B. ob der Farbstoff unmittelbar, direkt als solcher dem zu färbenden Stoffe mitgetheilt wird (Färben von Seide mit Anilinfarbstoffen, von Glas mit Kobaltfarben) oder ob der Farbstoff erst dort, wo er haften soll, und in dem Augenblicke, wo man färbt, erzeugt wird (Färben der Seide mit Eisentannat [die Seide kommt nacheinander erst mit einem Eisensalze, dann mit Gerbsäure in Berührung], Färben des Glases mit Kupfer [s. g. -Oxydul, das Glas wird mit Kupferoxydsalz versetzt und dieses dann reducirt u. s. w.]).

3) Die Gruppirung nach der Farbe des Farbstoffes bedarf keiner weiteren Ausführung.

4) Auf Grund sonstiger Eigenschaften kann man unterscheiden zwischen undurchsichtigen (Körperfarben) und durchsichtigen (Lasur-, Saft-Farben). — Ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten nach gehören die Farbstoffe den verschiedensten Verbindungsklassen an. Von den der Natur unmittelbar entnommenen sind die dem Mineralreich entstammenden, meist in Wasser unlösliche Metalloxyde (Ocker) oder Salze (Kreide), die dem Pflanzenreich zugezählten gehören, wie vielfach angenommen wird, in der Regel zu den Glycosiden (s. Rohstoff). Sie sind in Wasser löslich, verhalten sich wie schwache Säuren und setzen sich mit Metalloxyden (namentlich mit Thonerde, Zinkoxyd, Bleioxyd) zu unlöslichen, salzartigen Verbindungen um, in denen das Färbevermögen des Farbstoffes vollständig erhalten ist und die daher auch als Körperfarben*) Verwendung finden (Lackfarben oder Farbenlacke). — Von den aus Roherzeugnissen der Industrie gewonnenen gehören die Metallfarbstoffe grösstentheils der Klasse der Salze an (Bleiweiss, Schweinfurter Grün, Chromgelb), doch giebt es auch Oxyde (Zinkweiss), Sulfide (Zinnober) u. s. w. Die kohlenstoffhaltigen Farbstoffe leiten sich insgesammt von Kohlenwasserstoffen mit verdichtetem Kohlenstoff (Benzol, Naphtalin, Anthracen) ab. Eine grosse Anzahl derselben (Anilinfarbstoffe) enthält mehrere Stickstoffatome, welche mit positiven Bestandtheilen verbunden sind und daher das Gepräge der ammoniakartigen Verbindungen besitzen.

Der Werth und die Güte des Farbstoffes ist bedingt durch a) den Ton der Farbe, d. h. durch die verschiede-

*) Nicht zu verwechseln mit Körperdruck.

nen Töne des Spectrums und Gemische von Farbentönen (grün, violett u. s. w.): durch b) die Stärke und das Färbevermögen (Deckkraft): durch c) die Beständigkeit, d. h. die Widerstandsfähigkeit gegen Einflüsse, denen der mit Farbe versehene Gegenstand ausgesetzt ist (Licht, Luft, Feuchtigkeit, Seife u. s. w.).

Rohstoff. Die *Natur* bietet den Rohstoff in Gestalt von Mineralien (Ocker, Bolus, Kalk), von Hölzern, Wurzeln u. s. w. (Rothholz, Krappwurzeln), von Theilen des thierischen Körpers oder diesem selbst (Cochenille) dar.

Ausgangspunkt für die aus *Roherzeugnissen der Industrie* gewonnenen Metallfarben bilden die Vitriole (Eisen-, Kupferfarben) und andere Salze (Bleiacetat). Für die Theerfarbstoffe sind es die Kohlenwasserstoffe und Phenole des Steinkohlentheers. Versuche, auch aus anderen Theerarten, namentlich den Abfallerzeugnissen der Braunkohlentheergewinnung und Verarbeitung Kohlenwasserstoffe darzustellen, welche in der Farbenindustrie wie die Steinkohlen-Kohlenwasserstoffe Verwendung finden konnten, sind in neuerer Zeit vielfach und, wie es scheint, nicht ohne Erfolg gemacht worden.

Fabrikation. *Natürliche Farbstoffe.* Die Gewinnung der mineralischen Farbstoffe besteht im blossen Einsammeln, mechanischen Reinigen und sorgfältigen Zerkleinern der betreffenden Mineralien, die der vegetabilischen im Ausziehen des von der Natur gebotenen Rohstoffes (Holz, Wurzel u. s. w.) mittelst Wasser, bezw. Alkali-(Ammoniak-) Lauge in der Wärme, im Behandeln mit Säuren und darauffolgende Eindickung des gewonnenen Farbenauszuges.

Künstliche Farbstoffe. Die Metallfarbstoffe werden vielfach durch blosse doppelte Umsetzung erhalten (Berlinblau, Chromgelb und Chromroth, Schweinfurter Grün u. s. w.). Zur Darstellung der künstlichen kohlenstoffhaltigen Farbstoffe lassen sich keine allgemeinen Methoden angeben.

Aufsicht. Von den vielen in Vorschlag gebrachten Methoden zur *Prüfung der Farbstoffe* sind meist nur diejenigen zu empfehlen, welche auf den Vergleich der Tiefe eines Farbstoffs mit einem als Norm gegebenen beruhen (Colorimeter), und diejenigen (allein für Zeugfarben ver-

wendbaren), welche in der Nachahmung des Färbverfahrens im kleinen bestehen (Probefärben). Der Unterschied in der Deckkraft mehrerer Farben wird in der Weise ermittelt, dass man die gleiche Gewichtsmenge einer jeden derselben mit einer gegebenen Menge eines weissen Farbstoffes verreibt und beobachtet, welcher der zu prüfenden Farbstoffe hierbei am meisten in der Farbekraft geschwächt, d. h. heller wird. Beim Vergleiche weisser Farbstoffe verfährt man umgekehrt. — Eine sehr eingehende Darstellung aller in Frage kommenden Methoden liefert Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen.

A. Natürliche Farbstoffe.

a) Kohlenstofffreie natürliche Farbstoffe.

Allgemeines.

Von den hier behandelten Farbstoffen besitzen die folgenden die ausgedehnteste Verwendung: alle Ockerarten, Bolus, Umbra, rothe, gelbe und weisse Erden.

Die Darstellung all dieser Farbstoffe besteht meist in rein mechanischen Vorgängen. Die Rohstoffe werden bergmännisch gewonnen und in der Regel durch Mahlgänge möglichst fein zerkleinert.

Weisse Farbstoffe.

Kreide. Erzeugniss. Schlämmkreide, Wienerkalk, Bolognerkalk, Blanc de Troyes, de Meudon, Marmorweiss, amorphes Calciumcarbonat, $CO.O_2Ca$. Die Güte der Kreide hängt von der reinen, weissen Farbe und der Feinheit des Pulvers ab. Die im Handel vorkommende ist meist durch geringe Mengen von Kieselsäure, Magnesia und Eisenoxyd verunreinigt. Die Kreide wird namentlich als Zusatz zu anderen Farbstoffen verwandt. Man kann sie in jedem Verhältnisse mit allen Erd- und vielen anderen Farben (Chromgelb und -orange, Ultramarin) mischen. — **Rohstoff.** Ausgedehnte Kreidelager finden sich in England, Frankreich, Polen, Galizien, an den Küsten von Jütland und Seeland, auf Rügen und an einigen anderen Punkten Deutschlands.

Gyps. Calciumsulfat, $SO_2.O_2Ca, 2H_2O$. Der geschlämmte, gepulverte und gesiebte Gyps ist ein zartes, weisses Pulver und wird als Farbstoff selten verwandt. Zu Oel- und Gelatinefarben eignet er sich, vermöge der geringen Deckkraft und weil er zu schwierig vom Pinsel ablässt, nicht.

Pfeifenthon, Kaolin, Aluminsilikat mit verschiedenem Wassergehalt. Er wird als Wasserfarbe und zum Versetzen von bunten Farben (in grosser Menge auch zur Herstellung der „Reser-

vagen" in der Färberei) benutzt. Seine Verwendung in der Oelmalerei ist durch zu langsames Trocknen der Farben, durch das Erforderniss von sehr vielem Oel und hauptsächlich, weil er in Oel gar keine Deckkraft besitzt, erschwert. Die besten Thonarten kommen im Reg.-Bez. Koblenz, in Nassau, Köln, Saarlouis, Pilsen, Passau, Devonshire, Cornwall, Dorsetshire u. s. w. vor. — Durch Glühen und Schlämmen erhält der Kaolin stärkeren Glanz.

Talk, ein aus wasserfreien Magnesiumsilikaten gebildetes Mineral (Speckstein ist wasserhaltig), findet Anwendung zu Pastellfarben und als Beisatz zu verschiedenen bunten Farben, besonders in der Buntpapierfabrikation.

Rothe und gelbe Farbstoffe.

Zinnober. Von diesem werden nur die reinsten Stücke, s. g. Bergzinnober, als Farbstoff benutzt (s. auch „künstliche Farbstoffe").

Rother Ocker. Erzeugniss. Ocker, gebrannter Ocker, rothe Kreide, Preussisch-, Nürnberger-, Venetianer Roth, Rothe Erde, Caput mortuum, Blutstein, Polierroth, Neapelroth, Steinroth, rother Bolus. Eisenoxyd oder Eisenhydroxyd, eine rothe erdige, lockere Masse. Er wird in der Wasser-, Leim- und Oelmalerei angewandt. Für sich allein oder mit anderen Deckfarben gemischt eignet er sich auch zum Kattundruck. Eisenmennige ist ein rothes Eisenoxyd, welches sich bei Regensburg und Passau findet. Sie wird zu Eisenüberzügen als Rostschutzmittel angewandt, kommt halb so billig wie Bleimennige und bedeckt eine gleich grosse Oberfläche. — **Rohstoff und Fabrikation.** Rother Ocker wird meist durch Erhitzen der natürlichen thonigen Ocker dargestellt. Die beste Sorte von letzteren ist die Sienaerde. Sie findet sich nur in Italien. Rother Ocker wird bei Saalfeld, Thal-Itter, am Oberharz, in Böhmen gegraben.

Gelber Ocker. Erzeugniss. Terra di Siena, gelbe Erde, gelbe Hausfarbe, Goldocker, Chamois, Schöngelb, Lemnische Erde. Eisenhydroxyd mit Thon oder Calciumcarbonat gemischt. Er wird als Anstrichfarbe (Kasseler Goldgelb, gelbe Kreide) und zum Zeugdruck benutzt. Die beste Sorte ist der hochgelbe Satinober, Amberger Erde, hat nur geringen Werth. — **Rohstoff und Fabrikation.** Gelber Ocker findet sich im Flötzgebirge bei Goslar, Elbingerode, Tilkerode, Jena, im Siegen'schen, die schönsten, zartesten und billigsten Ocker liefert Frankreich in grossen Mengen; ausserdem sind schöne Ocker, sogar die theuersten Sorten, in den verschiedensten Theilen Bayerns zu finden. — Der Ocker wird durch Schlämmen gereinigt.

Jaune de Mars ist ein inniges Gemisch von Eisenhydroxyd (welches bei der Oxydation des Eisenhydroxyduls an der Luft sich bildet) und Thonerde oder Calciumsulfat. Bei massigem Erhitzen geht es in Violett, Roth und Orange über. — [**Blauer Ocker** ist phosphorsaures Eisenoxyd.]

Braune Farbstoffe.

Umbra, türkische, cyprische, sicilianische Umbra. Thonerde mit Eisenhydroxyd und Manganhydroxyd. Sie findet sich auf Cypern (Saalfeld, Koniz, Camsdorf, in England und Sicilien) und dient als braune Oel- und Wasserfarbe,

Kölnische Umbra, Kasseler Braun, Kölner Braun, Spanisch Braun, Van Dyk's Braun, Eisenacher Braun. Ist eine erdige, feinkornige Braunkohle, welche als Farbstoff verwandt wird und bei Köln, im Bergischen und Jülichschen, in Thüringen u. s. w. sich findet.

Grüne Farbstoffe.

Allgemeines. Die mineralischen grünen Farbstoffe bestehen aus wasserhaltigen Silikaten von Eisen, Aluminium, Magnesium und Alkali. Sie sind weder schön noch glänzend, widerstehen aber dem Einflusse der Luft und werden zum Anstreichen, sowie als Oel- und Leimfarben in der Malerei verwandt. Man findet sie im sächsischen Erzgebirge, in Bayern, Böhmen, auf Cypern und im Veronesischen. Einige sind thonhaltig (Veronesische Erde, Delessit), andere enthalten Eisenphosphat (Grüneisenstein, Kraurit).

Grünerde. Steingrün, cyprische, tiroler, böhmische, veroneser Erde, französisches Grün. Eisenoxydoxydulsilikat mit Kali und Magnesia.

b) Kohlenstoffhaltige natürliche Farbstoffe.

α) *Dem Mineralreich entstammend.*

Graphit. Reissblei. Ofenschwarz, Eisenschwärze, Wasserblei, mineralischer Kohlenstoff.

β) *Dem Pflanzenreich entstammend.*

Uebersicht.

Allgemeines. Die Bedeutung der pflanzlichen Farbstoffe hat in demselben Maasse abgenommen, als es gelungen ist, dieselben auf vortheilhaftere Weise künstlich darzustellen. Eine bedeutende Rolle spielen nur noch der Indig, einige Farbhölzer und die Kreuzbeeren. Der Krapp leidet schon empfindlich unter dem Drucke des künstlichen Alizarin's und auch dem Indig erwächst vielleicht durch die neuesten Untersuchungen Baeyers ein gefährlicher Concurrent.

Erzeugniss. Die Farbstoffe kommen meist in Gestalt der mehr oder minder mechanisch zerkleinerten Pflanzentheile

(Hölzer, Wurzeln u. s. w.), häufig auch der eingekochten Auszüge (Extracte) in den Handel. — Die Verwendung all dieser Erzeugnisse beschränkt sich fast ausschliesslich auf die Färbung der Faserstoffe.

Rohstoff. Die Stämme, Blätter, Wurzeln und einzelne Theile anderer Organe der verschiedenen Farbpflanzen. Die Farbstoffe sind in diesem fast nie als solche, häufig an Zuckerarten gebunden (als s. g. Glucoside) vorhanden.

Fabrikation. Bei der *Darstellung der Extracte* werden die Pflanzentheile (Hölzer, Wurzeln) grob zerkleinert und dann vielfach zunächst einer Art Gährungsprocess (zur Zerlegung des Glucosids) unterworfen. Man stürzt die Masse auf Haufen, durchtränkt sie hier mit Wasser, zuweilen auch unter Zusatz von Chemikalien (ammoniakhaltigen Stoffen u. s. w.), und schaufelt, damit sich die Temperatur nicht zu sehr steigere, von Zeit zu Zeit (wie beim Malzen) um. Die Extraction geschieht planmässig in kupfernen, verschlossenen meist cylinderförmigen Kesseln, welche zum Kippen eingerichtet sind. Dieselben besitzen einen Siebdoppelboden, unter welchem aus einem Rohre Dampf von 3 Atm. Druck in den mit den zu extrahirenden Stoffen gefüllten Kessel austritt. — Die Concentration der Farbbrühen geschieht (rasch) häufig im luftverdünnten Raume (Vacuum), stets mittelst indirecten Dampfes.

Aufsicht. Das Färbevermögen, überhaupt die Verwendbarkeit der Farbstoffe in der Färberei und zum Zeugdruck wird durch Färbeversuche im Kleinen (Probefärben) ermittelt.

Rothe Farbstoffe.

Krapp und Krappfarbstoffe.

Allgemeines. Der Krapp und die aus ihm gewonnenen Farbstoffe werden durch das künstlich dargestellte Alizarin immer weiter verdrängt (s. darüber „Alizarin". — **Geschichtliches.** Schon Dioskorides gedenkt einer wildwachsenden und angebauten Pflanze (*ἐρυθρόδανον* oder *ἐρευθόδανον*),*) deren Wurzel zum Rothfärben diente, deren Beschreibung mit der von Theophrast und Plinius übereinstimmt (im römischen „rubia"). Im Mittelalter wurde der Krapp verantia oder varantia (daher „garance")

*) Ob damit wirklich Krapp gemeint sei, ist jedenfalls nicht ganz sicher.

genannt. — Der Anbau ging von der Levante aus. Colbert führte den Krapp 1666 in der Gegend von Avignon ein, erst 1789 gelangte er dort zu der grossen Bedeutung. 1760 begann man den Anbau im Elsass. — **Statistisches** s. bei „Alizarin". Im Departement Vauclase, dem Hauptmittelpunkt der Industrie, wurden, bevor die verhängnissvolle Fabrikation von künstlichem Alizarin Boden gewann, jährlich in 30 Fabriken 40 Millionen kg Wurzeln auf 33 Millionen kg Krapppulver verarbeitet.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Krappfarbstoffe. Dieselben kommen in den Handel entweder in nur mechanisch zubereiteter Form der Krappwurzeln (Alizari und Krapppulver) oder in Gestalt von auf chemischem Wege dargestellten Präparaten (Krappblumen, Garancin, Garanceux u. a.).

Alizari u. s. w. Alizari (in kleinster Menge auf dem Markte) heissen die ungemahlenen Krapppulver der durch Trocknen, Mahlen und Sieben zubereiteten Wurzeln. Der bei Darstellung der letzteren gewonnene, noch Farbstoff enthaltende, Abfall ist der Mullkrapp. Wurde bei der Herstellung des Krapppulvers die Epidermis der Wurzeln (vor dem Zerkleinern) nicht beseitigt, so spricht man von unberaubtem Krapp (Gegensatz dazu beraubter). — Man unterscheidet zwischen holländischem, elsasser und pfälzer, avignoner (meist angewandt) und orientalischem Krapp. Der letztere kommt nur als Alizari in den Handel. Der holländische Krapp stellt ein orange- bis braunrothes, widrig riechendes, grob und fettig sich anfühlendes Pulver dar. Der Luft ausgesetzt zieht dasselbe (anfangs roth und gelb) Wasser an, dabei findet eine Zersetzung (Gährung) der den Farbstoff enthaltenden Verbindung statt (der Krapp „arbeitet"), wobei der Farbstoff erst frei gemacht wird. Das Pulver backt zu dunkleren, satter gefärbten Massen (Traubenkrapp) zusammen. Erst nach drei Jahren ist der Vorgang beendigt, eine noch weiter fortschreitende Zersetzung beeinträchtigt das Färbevermögen. Der elsasser und pfälzer Krapp ist dem holländischen sehr ähnlich (gelb bis braun gefärbt). Der avignoner Krapp bildet ein rosenroth bis braun gefärbtes, feines und trocken anzufühlendes Pulver von angenehmem Geruch. Er zieht langsamer Wasser an. Die beste Sorte dieses Krapps ist der im Terrain de Paluds (trocken gelegte Sümpfe) gewachsene dunkelrothe Palud. — Diese verschiedenen Krappsorten werden mit Bolus, Ocker, Sand und Thon verfälscht.

Krapppräparate. Krappblumen (gewaschener Krapp), ein von den in Wasser löslichen Bestandtheilen des Krapps (des Gummis, Zuckers, der Extractivstoffe und gelben Substanzen) befreites Pulver, welches den Farbstoff frei (d. h. nicht in Form von Glucosid s. u.) enthält. Die Krappblumen geben schönere und reinere violette Farbentöne als der Krapp und gestatten beim Färben die Anwendung von um 15—20 Proc. schwächeren Mordants. Garancin ist ein feines, braunes, mehr oder weniger dunkles Pulver, fast reiner Farbstoff. 100 g Garancin entsprechen 400—500 g Krapp. Es liefert keine so echten Farben als Krapp. Pinkoffin,

Azale, Alizarine commerciale (von Manchester aus in den Handel gebracht) ist ein feines, chokoladenbraunes Pulver, welches mit etwas Kreide oder Kalkwasser schöne violette Farben giebt, die die mit Krapp oder Krappblumen dargestellten bedeutend übertreffen. Sein Färbevermögen ist geringer als das des Garancin's (man gebraucht nach Schutzenberger den vierten Gewichtstheil mehr, um ein Mordant für violett zu sättigen). Krappcarmin ist ein schön ziegelrothes Pulver, es besitzt ein sechs- bis siebenmal so grosses Färbevermögen wie der Krapp; die mit ihm erzielten Farben sind ebenso echt wie die der Krappblumen. Es hat wegen seiner grossen Darstellungskosten in der Praxis keinen Eingang gefunden. Garanceux oder Garancée stellt eine braunschwarze Masse dar, deren Farbstoff weniger schön und weniger echt als der des Garancins ist. Es dient nur zum Färben grober Kattunstoffe. — Ausser dem kommen noch Präparate in den Handel, welche durch Ausschlämmen des Krapps oder durch Ausziehen mit Flüssigkeiten, welche den Farbstoff lösen, gewonnen sind. Die letzteren haben ein zwanzig- bis siebzigfaches Färbevermögen des gleichen Gewichts Krapp und liefern im Allgemeinen sehr echte Farben. Wegen ihres zu hohen Preises werden sie weniger in der Krappfärberei, dagegen zum Bedrucken von Stoffen benutzt. [Die Krappextracte spielten kurz vor dem Auftreten des künstlichen Alizarins eine bedeutende Rolle beim direkten Druck.] Der Farbewerth beträgt im Krapp 1 Proc., in den Krappblumen 2 Proc., im Garancin 6—7 Proc. vom Gewicht. — Krapplacke sind unlösliche Verbindungen der Krappfarbstoffe mit Metallen (wesentlich Aluminium). Sie besitzen mehr oder weniger dunkle Rosafarbe und sind so echt wie die übrigen Krappfarbstoffe.

Eigenschaften der Krappfarbstoffe. Das Färbevermögen all dieser Erzeugnisse bedingt wesentlich das in ihnen enthaltene Alizarin $C_{14}H_6.O_2(OH)_2$ und (in untergeordneter Weise) das Purpurin $C_{14}H_5O_2(OH)_3$. Siehe näheres darüber bei Alizarin. Mit Sicherheit sind im Krapp an wohlcharakterisirten Farbstoffen die folgenden nachgewiesen: Alizarin, Purpurin, Pseudopurpurin, eine orangefarbene Substanz und eine gelbe (Xanthopurpurin). Reines Alizarin hat ein ungefähr neunzigmal so grosses Färbevermögen wie ein guter Krapp. Das Purpurin ist mehr hochroth gefärbt, als das Alizarin. Die Metalloxyde und alkalischen Erden geben mit dem Alizarin violette, rothe und schwarze Alizarinlacke, die Thonerdelacke sind roth oder rosa, die des Eisenoxyds violett oder schwarz. — Die frische Wurzel enthält die Farbstoffe, da sich die im frischen Zustande löslichen bei Berührung mit der Luft verändern, in anderer Form als die getrocknete. Sowohl in der frischen wie in der trockenen Wurzel kommen lösliche Farbstoffe vor, jedoch ist die Menge derselben um so geringer, je länger der Krapp gelegen hat. Robiquet und Colin haben im elsasser Krapp lösliches Alizarin nachgewiesen.

Verwendung. Der Krapp (Alizari) und die Krappfarbstoffe werden (in grösster Ausdehnung) zum Färben und Bedrucken

(je nach dem angewandten Mordant roth, violett, braun und schwarz) verwandt. — Krapplack benutzt man in der Oel- und Leimmalerei, in der Aquarell-Miniaturmalerei und zum Färben von künstlichen Blumen. Auch auf den Geweben lässt er sich (wie z. B. Ultramarin) durch Albumin befestigen.

[**Nebenerzeugniss.** Bei der Darstellung von Krappblumen, Garancin u. s. w. Alkohol (S. 431).]

Rohstoff. Krapp oder Färberröthe. Die 10—25 cm langen, etwa federkieldicken, wenig ästigen Wurzeln von Rubia tinctorum und peregrina, welche im mittleren Asien und südlichen Europa einheimisch sind. Die Wurzel besitzt eine braune Oberfläche, ist innen aber gelbroth. Der Farbstoff ist hauptsächlich zwischen Oberhaut und Holz, in der Stammwurzel abgelagert.

Zusammensetzung. Köchlin fand in der Krappwurzel a) in kaltem Wasser lösliche Theile: Traubenzucker, Rohrzucker, Gummi und schleimartige Substanzen, durch Wärme koagulirendes Albumin, eine stickstoffhaltige Substanz, die, die Rolle eines löslichen Fermentes spielend, im Stande ist, die farbegebenden Glucoside zu spalten, Chlorogenin oder Rubichlorsäure, Weinsäure, citronensäure und apfelsaure Alkalien, unbestimmte Extraktivstoffe, farbegebende Glucoside, Alkalisalze und Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure). b) In kochendem Wasser und in Alkohol lösliche Verbindungen (hauptsächlich die Farbstoffe [s. o.] und die Harze). c) In Wasser und in Alkohol unlösliche Verbindungen bestehend aus Cellulose, Pektose, Pektinsäure und pektinsaurem Calcium.

Krappkultur. Dieselbe wird besonders im südlichen Frankreich, im Elsass und in Holland, ferner in Italien, Spanien, Algerien und am Kaukasus betrieben. Man pflanzt den Krapp durch Samen, Stecklinge oder Wurzelableger fort und wählt einen leichten Boden. Die Ernte findet im Monat September, nachdem die Pflanze 18 Monate (oft auch noch länger) gestanden, statt. 1 ha Land liefert 3000—6000 kg trockne Wurzel. Der durchschnittliche Preis beträgt für 100 kg 48—56 M.

Ausser dem Krapp eignen sich noch mehrere exotische Rubiaceen zum Rothfärben, dieselben gelangen aber bis jetzt nur in kleinen Mengen nach Europa. Von Schwarz und Köchlin sind untersucht: Oldenlandia umbellata oder Cheywurzel, sie enthält nur $1/_{4}$ so viel Farbstoff wie einheimischer Krapp; Rubia mungista oder Munjeha, der Stengel enthält mehr Farbstoff als die Wurzel; Nona zur Art der Guilandina gehörend; Quokondonwurzel und Hachroutwurzel.

Fabrikation. Krappwurzeln. Dieselben werden durch Trocknen und darauf folgendes Dreschen, Klopfen u. s. w. gereinigt und von der Epidermis befreit (beraubter Krapp). Selten gelangen sie in dieser Gestalt (Alizari) in den Handel.

Meist werden sie durch Stampf- oder Mahlmühlen mit Siebvorrichtungen zerkleinert (Krapppulver). 100 kg lufttrockner Wurzeln liefern 80—83 kg Pulver. Werden die Wurzeln vor dem Zerkleinern nicht von der Epidermis befreit, so gewinnt man unberaubten Krapp.

Krapp-Präparate. Die Fabrikation derselben beruht darauf, den Farbstoff von dem ihn umhüllenden, ihn begleitenden u. s. w. „Nichfarbstoff" zu trennen. Dies kann geschehen a) durch theilweise Zerstörung des letzteren mittelst Schwefelsäure (Darstellung von Garancin, Garanceux); b) durch Ausziehen des Farbstoffes mit Lösungsmitteln; c) durch Ausschlämmen desselben; d) durch Sublimation des Farbstoffs. Dies Verfahren hat wegen der Gefahr der Zersetzung des Alizarins keine Aufnahme gefunden und wird höchstens zur Reindarstellung des Farbstoffs im Kleinen benutzt. Die unter c) aufgeführte Methode ist von untergeordneter Bedeutung.

Zur Darstellung von *Krappblumen* werden die Krappwurzeln pulverisirt und mit dem acht- bis zwölffachen Gewicht Wasser, welches mit $\frac{1}{2}$ Proc. Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist, 12—15 Stunden lang behandelt. Unter diesen Umständen gewinnt man ein mehr zu rothen und braunen Farben verwendbares Erzeugniss, ein zum Violettfarben geeignetes wird bei Vermeidung des Säurezusatzes erhalten. Man arbeitet in hölzernen Bottichen, die einen durchlöcherten, mit Wollenzeug überspannten, Boden besitzen. Die auf dem Filter gebliebene, breiartige Masse wird in Säcken von 3—4 kg unter hydraulischen Pressen gepresst, darauf in Trockenstuben bei 50—60° möglichst schnell getrocknet und zuletzt pulverisirt. 100 kg Krapppulver geben 55—60 kg Krappblumen. — Die von den Blumen abgeflossene Flüssigkeit (sie enthält Zucker) wird mitunter auf Alkohol (Krappalkohol) verarbeitet. Man bringt sie bei einer Temperatur von 20—25° in Gährung (Selbstgährung), welche nach 5 Tagen beendet ist. Die Destillation geschieht in Apparaten, ähnlich den zur Weinspiritusfabrikation dienenden; 100 kg Krapppulver geben 7—10 l siebenundachtziggradigen Alkohol. Der unangenehme Geruch und Geschmack des Krappalkohols rührt von s. g. Krappcampher und von Amylalkohol her. In Avignon wurden früher jährlich 4 Millionen kg Krapppulver auf diese Weise verarbeitet. — Zur Fabrikation von *Garancin* wird das Krapppulver zunächst, wie bei der Gewinnung von Krappblumen, mit angesäuertem Wasser behandelt, die abfliessende Flüssigkeit kann man auch hier auf Alkohol verarbeiten. Die auf diese Weise gewonnenen Krappblumen werden in einer Holzkufe mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, dem man (auf 100 kg Krapppulver 30 kg) Schwefelsäure (66° B.) oder 40 kg Salzsäure zusetzt. Die Masse wird durch eingeleiteten Dampf zum Kochen erhitzt, dann in einen bis zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllten Bottich, der einen falschen mit Filter überspannten

Boden hat, geworfen und hier solange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser eine licht-weinrothe Farbe zeigt. Die Masse wird endlich, wie die Krappblumen, gepresst, getrocknet und pulverisirt. — Bei der Fabrikation von *Pinkoffin* lässt man auf gut ausgewaschenes und neutrales Garancin überhitzten Wasserdampf einwirken, wodurch wahrscheinlich die gelbe harzartige Substanz, die das Alizarin begleitet, zerstört wird. — Die Darstellung des *Garancée* geht von schon einmal zum Färben benutztem Krapp aus, um den dabei verlorenen Farbstoff zu gewinnen. Man lässt den Inhalt eines benutzten Färbebades mit verdünnter Schwefelsäure (um den gelösten Farbstoff zu fällen und um Gährung zu verhindern) in einen Bottich laufen, der mit einem aus Packleinen ausgelegten Filter versehen ist. Der auf diesem gebliebene Farbstoff wird in Säcken unter einer hydraulischen Presse stark ausgepresst und darauf mit $^1/_5$ seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure 1—2 Stunden lang mit Dampf gekocht. Die nach dem Erkalten sich abscheidende braune Masse wäscht, trocknet und siebt man.

Zum *Ausschlämmen des Farbstoffs aus den Pflanzenzellen* wird (nach Pernod) grobgemahlener Krapp auf einem Metallsiebe einem kräftigen Wasserstrahle ausgesetzt, wodurch der Farbstoff, gerade wie bei der Gewinnung der Stärke aus den Kartoffeln, aus dem Zellengewebe herausgerissen wird. Man erhält ein braunes Pulver, das ein ebenso grosses Färbevermögen wie das sieben- bis achtfache Gewicht Krappblumen besitzt. — Die in Vorschlag gebrachten Verfahren, um den Farbstoff aus dem Krapp durch *Extraction* zu gewinnen, beruhen auf der Anwendung von Alkohol, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Glycerin, Schieferölen, Natriumcarbonat, Natriumphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumhydroxyd, borsauren, kieselsauren, ölsauren Alkalien. Da in all' diesen Fällen aber ein Theil des Farbstoffes von dem Holze zurückgehalten wird, so ist die gleichzeitige Anwendung einer Mineralsäure, welche wahrscheinlich die unlösliche und vermuthlich Calcium enthaltende Verbindung des Fermentes zersetzt, geboten. Die Einwirkung der Säure erfolgt vor der weitern Behandlung, oder nachdem bereits ein Theil des Farbstoffes ausgezogen ist. — Robiquet und Colin laugen die von ihnen dargestellte „schwefelsaure Krappkohle" durch kochende Alaunlösung aus und fällen den Farbstoff dann mit Schwefelsäure (veraltet). — Kuhlmann kocht mit Alkohol aus und wäscht den eingedampften Extract zur Beseitigung der löslichen Stoffe mit Wasser aus. — Pernot behandelt Krapp, Krappblumen oder Garancin in einem Verdrängungsapparate mit kochendem, angesäuertem Wasser (am besten auf 1 l Flusswasser 5 g Schwefelsäure). Das Produkt wird in Wasser mit wenig Benzin aufgeschlämmt in den Handel gebracht, es enthält 10 Proc. feste Stoffe (fast reines Alizarin); das Verfahren ist in Frankreich fast allgemein üblich. — Kopp hat ein Verfahren gefunden, welches aber schon veraltet sein soll. Nach ihm wird der Krapp mit der $3^1/_2$- bis 4 fachen Menge seines Gewichtes schwefliger Säure, der $^1/_4$ Proc. Schwefelsäure zugesetzt ist, behandelt. Die abgegossene Lösung enthält den grössten Theil des Krappzuckers und wird auf Alkohol verarbeitet. Die zurückgebliebene Masse presst man hydraulisch in

Säcken und unterwirft sie alsdann in einer Reihe von Kufen mit dem 4- bis 5fachen Gewicht sehr schwacher schwefliger Säure einer methodischen Auslaugung [man erhält hierbei das Purpurin, welches in der Krappfärberei schädlich wirkt, in einer Form, die es in der Seidenfabrikation werthvoll macht].

Die *Krapplacke* werden durch Auflösung des Farbstoffes in Alaunlösung und darauf folgende Ausfällung des Lackes mit Natriumcarbonat dargestellt. Nach Persoz kocht man den ausgewaschenen Krapp 20 Minuten lang mit Alaunlösung, sättigt die rothe Flüssigkeit mit Natriumcarbonat und erhitzt darauf zum Kochen; es entsteht ein Niederschlag von basischem Aluminiumsulfat, verbunden mit dem gesammten in dem Bade enthaltenen Farbstoffe. Oder man versetzt statt mit Natriumcarbonat mit Bleiacetat, filtrirt von dem ausgeschiedenen Bleisulfat ab und erhitzt zum Kochen, worauf ebenfalls basisches Aluminiumsulfat ausfällt. Der mit Bleiacetat erhaltene Lack ist sehr rein und in der Farbe noch intensiver als der mit Natriumcarbonat dargestellte.

Aufsicht. Erzeugniss. Der *Farbstoffgehalt* der verschiedenen Krapppräparate wird durch „Probefärben" (Ausführung der Färbung im Kleinen) ermittelt. — *Verfälschungen* bestimmt man durch Veraschung. Krapp enthält nicht mehr als 3—4 Proc. Asche. Verfälschungen mit Farbhölzern lassen sich durch verschiedene Reaktionen (s. allgem. Th. d. Abschn.) ermitteln.

Andere rothe Farbstoffe (von geringerer Bedeutung).

Rothholz oder Brasilienholz. Erzeugniss. Rothoder Brasilienholz. Das geraspelte oder gemahlene Holz dient zur Roth-, Rosa-, Amaranth- und Carmoisinfärberei, mit Garancin vermischt auch zum Färben der Garancinartikel. Der Farbstoff haftet nicht fest. — Brasilienholzabkochung (durch methodisches Auslaugen oder Auskochen des Holzes mit Wasser erhalten) wird in der Färberei verwandt. — Feste oder auf 10—20° B. eingedampfte Extracte, Lackfarben (Carminlack, venetianischer Kugellack, Wiener, Florentiner, Berliner Lack) werden in der Malerei und zum Bedrucken von Papier gebraucht. — **Rohstoff.** Das Holz mehrerer zur Familie der Leguminosen gehörigen Caesalpineen, welche als rothfärbenden Farbstoff das Brasilin (s. u.) enthalten. Das Holz wird in Südamerika, Ostindien und den Antillen gewonnen und

kommt in grossen Blöcken oder in Schnitte gespalten (innen gelbroth, aussen rothbraun) in den Handel. Man *unterscheidet* im Handel zwischen: 1) Fernambukholz (beste Sorte) von Caesalpinia chrispa oder echinata, aus Brasilien stammend. Es wird in runden oder abgeplatteten, vom Splint befreiten Blöcken oder Scheiten eingeführt. 2) Brasilienholz von Caesalpinia brasiliensis, harte, feste Stücke, auf der frischen Bruchfläche ziegelroth gefärbt; es besitzt nur eine halb so grosse Färbekraft wie Fernambukholz. 3) St. Marthenholz von Caesalpinia echinata. Es kommt aus den Wäldern der Sierra Nevada in Mexico in ungespaltenen Stämmen, die mit einer gelblichweissen Rinde bedeckt sind, zu uns. 4) Nikaraguaholz besteht wahrscheinlich aus den Zweigen des St. Marthenholzes und kommt aus der Provinz Nikaragua in Mexiko. 5) Sappanholz von Caesalpinia Sappan, kommt aus Westindien, China und Japan; enthält nur wenig Farbstoff. 6) Brasilietteholz von Caesalpinia vesicaria. 7) Kaliforniaholz, von einer noch nicht bestimmten Caesalpinia aus den Wäldern Kaliforniens. 8) Terrafirmaholz stammt von einer Caesalpinia in der Republik Columbia. 9) Bahiaholz. — — Der *Farbstoff*, richtiger der Farbstofferzeuger (Chromogen), das Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$ (Liebermann und Burg), soll neben viel Gerbstoff in dem Holze als Glucosid enthalten sein, es wird nicht durch neutrales, sondern nur durch basisches Bleiacetat ziegelroth gefällt (Blauholz liefert einen blauen Niederschlag). Das Brasilin unterscheidet sich vom Haematoxylin $C_{16}H_{14}O_6$ (im Campecheholz) durch einen Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff. — **Fabrikation** s. allgem. Th. dies. Cap.

Santelholz. Erzeugniss. Santelholz. Es kommt in vierseitigen Kloben in den Handel, ist sehr hart, innen blutroth, aussen braunroth. Der innere Theil des Stammes enthält mehr Farbstoff als der äussere; das ältere Holz ist zum Färben geeigneter. Es enthält ausser dem Farbstoff Santalin (Santalsäure) $C_{15}H_{14}O_5$ nach Pterocarpin $C_{17}H_{16}O_4$, ferner adstringirende gummiartige Substanzen und unorganische Salze. Das Santalin ist ein schön rothes, krystallinisches Pulver, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. *Verwendung.* Das Santelholz wird in der Färberei (wenig) zur Darstellung von Roth auf mit Thonerde und Zinnoxyd mordancirter Wolle und Baumwolle, zu Bleu-Nemours oder als Zusatz zu andern Farben, ferner zur Darstellung von gefärbten Lacken, zur Möbelpolitur, zum Färben von Leder, Zahnpulver

u. s. w. benutzt. — **Rohstoff.** Das Holz von Pterocarpus **santalinus** (aus Ostindien, Ceylon, Golkonda, Timor, Koromandel.)

An das Santelholz schliessen sich an das **Caliatur-** oder **Cariaturholz** (aus Ostindien), das **Madagascarholz**, das **Barwood** (aus der Sierra Leona in Afrika) und das **Camwood** (oder Gabanholz, Poa-tiaban).

Flechtenfarbstoffe. Uebersicht. Viele Flechten, s. g. Laubflechten (Roccella, Lecanora u. s. w.) besitzen an ihrer Oberfläche ein graues Pulver, welches unter gleichzeitiger Einwirkung von Alkali und atmosphärischem Sauerstoffe in einen rothen und violetten Farbstoff übergeht. — Die Flechten enthalten eine Reihe von Säuren (Lecanorsäure, Alpha- und Betaorsellsäure, Erythrinsäure, Evernsäure, Usninsäure, Roccellsäure u. s. w.) Diese werden durch Einwirkung von Alkali und Sauerstoff zunächst in Orcin $C_6H_3.CH_3(OH)_2$ übergeführt, welches bei weiterer Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff entweder in braunes (rothfärbendes) Orcein übergeführt wird: $2C_7H_8O_2$ (Orcin) $+ NH_3 + 3O = C_{14}H_{11}NO_4$ (Orcein) $+ 3H_2O$, oder in blaues Azolitmin: $C_7H_8O_2 + NH_3 + 4O = C_7H_7NO_4$ (Azolitmin) $+ 2H_2O$ (R. v. Wagner). Das Orcein ist der färbende Bestandtheil der Orseille und des Persio des Handels: Orseille ist gleichzusammengesetzt mit Persio, nur von besserer Beschaffenheit, das Azolitmin bedingt das Färbevermögen des Lakmus. Die Bedeutung dieser schönen aber unbeständigen Farbstoffe wird zu Gunsten der aus dem Steinkohlentheer gewonnenen eine von Tage zu Tage geringere.

Erzeugniss. 1) Orseille, kommt in Teigform in den Handel, 2) Persio, als trocknes Pulver; beide werden in der Woll- und Seidenfärberei verwandt. 3) Lakmus findet sich in Form kleiner Täfelchen im Handel. Es dient zum Bläuen der Wäsche, zum Färben von Wein, Liqueur u. s. w., zur Bereitung des Lakmuspapier. 4) Französischer Purpur ist ein Calcium- oder Aluminiumlack des Orceins und soll wiederstandsfähiger als dieses sein, er wird in der Kattundruckerei verwandt.

Rohstoff. Flechten, namentlich Roccella- und Lekanoraarten, welche vom mittelländischen Meere, den kanarischen und kapverdischen Inseln, Madagascar, Zanzibar, Südamerika, Korsica, Sardinien, griechischen Archipel u. s. w. unter dem Namen Kraut-Orseille (mit 12—12½ Proc. Farbstoff) in den Handel kommen.

Fabrikation. Man trocknet die Flechten zunächst in gut gelüfteteten Speichern und entfernt den Schmutz und kleine Steinchen durch Absieben. Die Erzeugung des Farbstoffs besteht in einer gleichzeitigen Behandlung mit Alkali in Gestalt von Ammoniak (am billigsten in Form von Urin), Potasche, Soda, Kalk und mit Luft (Sauerstoff). Ob man die (orceinführenden) Orseille und Persio oder den (azolitminführenden) Lakmus erhält, hängt von der Führung des Processes, der im einzelnen nicht bekannt ist, ab. Nach dem ältern Verfahren der *Darstellung der Orseille* werden 100 kg der Flechten in einem hermetisch verschlossenen Holzbottich mit 240 l gefaultem Urin (jetzt fast allgemein mit wässriger Ammoniaklösung) übergossen. Man lässt 3 Tage unter öfterem Umrühren stehen und setzt dann 5 kg gelöschten und durchgesiebten Kalk und 125 g arsenige Säure (um die eintretende Gährung zu hemmen) hinzu; darauf erfolgt nach 48 Stunden ein nochmaliger Zusatz von 1 kg Kalk. Nach 4 Wochen ist die „Gährung" beendet, es hat sich ein lebhaft violetter Farbstoff abgeschieden. Man trennt ihn von der Flüssigkeit, bewahrt ihn im feuchten Zustande auf; mit der Zeit verbessert sich der Farbstoff noch, nach 2 Jahren verliert er aber an Feuer. Durch Kochen erhält man aus der Orseille zunächst eine Amaranthfarbe, dann ein dunkles Amaranthroth, darauf ein Braun. — Bei den neueren Verfahren werden nicht die ganzen Flechten, sondern nur die den Farbstoff enthaltenden Theile verarbeitet. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser verreibt man dieselben in einer Mühle zu einem flüssigen Brei, laugt diesen mit Wasser aus und giesst die Flüssigkeiten zur Entfernung der holzigen Theile durch ein lockeres Filter. Durch Zusatz von Zinnchlorid werden dann die den Farbstoff liefernden Säuren coagulirt, auf einem Colatorium gesammelt, ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und bei der nöthigen Temperatur wie oben zu Kuchen weiter verarbeitet. — Die Trennung der farbstoffliefernden Stoffe von den holzigen Theilen kann auch (Neuhaus) durch Behandlung mit Kalk und Ammoniak oder durch Kochen mit alkalihaltigem Wasser geschehen. — Zur Concentration der Farbstoff liefernden Verbindungen fällt man dieselben mit Chlorwasserstoffsäure und löst den entstandenen weissen Niederschlag nach dem Abfiltriren wieder in Ammoniak auf. — Der *Lakmus* wird durch eine ähnliche Behandlung aus Roccellaarten (Roccella tinctoria, Lecanora und Variolaria), welche auf den kanarischen Inseln und an den Küsten des mittelländischen Meeres vorkommen, gewonnen. In den holländischen Fabriken vermischt man die gemahlene Flechte mit Ammoniak und Potasche und unterwirft sie der Gährung. Ist die Masse violett geworden, so versetzt man sie nochmals mit Potasche, gebranntem Kalk und Urin. Nach einigen Wochen (die Farbe ist dann rein blau geworden) wird der mit Kreide und Gyps versetzte Brei auf Haarsieben abtropfen gelassen und die Masse in kleine Würfel, die man an einem schattigen Orte trocknet, ausgeformt.

Safflor. Allgemeines. Der Safflor wird wegen der Unbeständigkeit der Farbe, trotz ihrer Schönheit, mehr und mehr von den Theerfarbstoffen verdrängt. — **Rohstoff und Erzeugniss.** Safflor, die getrockneten Blüthen von Carthamus tinctorius, Färberdistel. Im Handel unterscheidet man 4 verschiedene Sorten: 1) Aegyptischer Safflor, (enthält dreimal so viel Farbstoff, wie die andern Sorten), er wird in der Nähe von Kairo und in Oberaegypten angebaut und kommt in feuchten, stark zusammengepressten, dunkelroth-braunen Massen in den Handel; 2) spanischer Safflor kommt wenig zusammengepresst, stark riechend aus Valencia und Andalusien; 3) indischer Safflor bildet 75—150 kg schwere Kuchen (innen rosenroth); 4) Batavia Safflor, dunkelrothe Blumen, in Ballen zusammengepresst. — Der Safflor enthält einen gelben und einen rothen Farbstoff, das Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$. Dies kommt auch als eine teigförmige Masse, oder in Krusten, welche dem Fuchsin ähnlich sehen (Tassen-, Tellerroth), in den Handel. — **Fabrikation des Carthamins.** Der mit Wasser ausgewaschene und durch Behandlung mit Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure von dem gelben Farbstoffe befreite Safflor wird mit einer kalten, verdünnten Natriumcarbonatlösung ausgezogen. Um das Carthamin von den fremden Stoffen (Pektinsäure u. s. w.) zu reinigen, legt man in die Flüssigkeit Kattunstreifen und neutralisirt alsdann mit Chlorwasserstoffsäure; dadurch wird sämmtliches Carthamin auf dem Zeuge niedergeschlagen. Nach dem Auswaschen des letztern behandelt man es mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, wodurch eine reine Lösung von Carthamin gewonnen wird. Aus dieser schlägt man durch Zusatz von Weinsäure oder verdünnter Schwefelsäure den dunkelrothen Farbstoff flockig nieder. Auf glatten, polirten Flächen getrocknet bildet die Masse dünne Krusten, das Tassen- oder Tellerroth.

Chika oder **Caraguru** ist ein aus den Blättern der Bignonia Chika dargestellter rother Farbstoff, den die Wilden zum Färben der Haut anwenden. — **Saffran** besteht aus den getrockneten Blüthennarben von Crocus sativus. Der Farbstoff des Saffrans, das Saffranin, ein rosenrothes, geruchloses Pulver, dasselbe wird jetzt (s. u.) künstlich dargestellt und hat den natürlichen Saffran verdrängt. — **Alkannawurzel** von Anchusa oder Alkanna tinctoria wird nur noch zum Färben von Lackfirniss, Oel, Tinkturen, Pomaden u. s. w. benutzt.

Blaue pflanzliche Farbstoffe.

Indig.

Allgemeines. Der Indig spielt unter allen blauen Farbstoffen noch immer die erste Rolle.

Geschichtliches. Schon Plinius und Dioscorides erwähnen einen blauen Farbstoff, den sie, weil er aus Indien stammte, „indicon, *ἰνδικόν*" nennen. Auch den arabischen Chemikern war er als „Nil, alias indium" bekannt. Marco (Polo 13. Jahrhundert) beschreibt in seiner Reise die Zu-

bereitung des Indig. Im Anfange des 16. Jahrhunderts wurde dieser Farbstoff in Europa in der Färberei benutzt, wie aus Rosetti's „Färbereibuche" und Cauneparius „de atramentis 1619" hervorgeht. Ungeachtet obrigkeitlicher Begünstigung des Waid, der schon im 9. Jahrhundert in Deutschland angebaut und dessen Cultur im 17. Jahrhundert 300 thüringische Dörfer beschäftigte, verdrängte er diesen rasch. Trotz des lebhaften Handels mit Indig hielt man ihn noch im Anfange des 18. Jahrhunderts für ein Mineral. 1740 färbte Barth zu Grossenhain in Sachsen Wolle mit in Schwefelsäure aufgelöstem Indig. — Die künstliche Darstellung des Indig-Farbstoffes gehört erst der neusten Forschung (s. u.) an.

Statistisches. Die Production von Indig beträgt in Bengalen, Audh, Manilla, Madras 3 500 000 kg, in Java 300 000 kg, in Central-Amerika u. Columbia 550 000 kg, in den übrigen Ländern 100 000 kg.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Indig, eine tiefblaue Masse, von mattem, erdigem Bruche, welche beim Reiben mit einem harten Körper einen glänzenden, purpurrothen Strich liefert. (Handelssorten s. u.)

Zusammensetzung. Indig enthalt als Hauptbestandtheil (20—80 Proc., im Mittel 40 – 50 Proc.) das Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$, welches in neuester Zeit von Baeyer aus dem Steinkohlensulfur künstlich dargestellt worden, dessen Constitution aber noch nicht festgestellt ist. — Das im Wasser ganz unlösliche Indigblau geht unter dem Einflusse von Reductionsstoffen in Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$, welches sich in alkalischen Flussigkeiten (in reinem Zustande farblos) lost, über. Darauf gründet sich das Verfahren der Farberei mit Indig. – Auch durch Bildung von Indigblausulfosäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_2OH)_2$ kann man den Farbstoff in eine lösliche und zum Farben brauchbare Form (Sachsisch Blau, Indigkarmin u. s. w) überfuhren. — Der Indig des Handels enthalt neben dem Indigblau noch (durchschnitt-lich 7 Proc.) Asche, einen leimartigen (Indigleim), einen braunen (Indigbraun) und einen rothen (Indigroth) Farbstoff. Alle diese sind noch nicht näher untersucht.

Verwendung. Ausschliesslich in der Färberei.

Handelsformen. Man unterscheidet die verschiedenen Indigsorten nach der Herkunft, nach dem Aussehen (Form, Farbe, Bruch) und nach der Stärke, mit der sie an der Zunge kleben (je reiner und feiner der Indig, um so mehr klebt er).

Bei Unterscheidung nach der Herkunft handelt es sich um: Asiatischen Indig (Bengalen, Java, Coramandel, Madras, Manilla), afrikanischen (Senegal, Isle de France) und amerikanischen

(Guatemala, Caracas, Brasilien [Carolina, Antillen]). Am gesuchtesten sind der Java-, Bengal- und Guatemala-Indig. — Der Java Indig (es giebt von ihm mehr als 10 Sorten) kommt in kubischen Stucken oder abgeplatteten, vierseitigen Tafeln in den Handel. Er ist ausgezeichnet rein, die besseren Sorten sind prachtvoll blauviolett und zeigen beim Reiben mit dem Nagel einen schönen Kupferglanz; die allerfeinste Sorte zeigen diesen Glanz nicht. Er eignet sich am besten zur Darstellung des Indigcarmins (s. u.). — Der Bengal-Indig kommt, wenn er nicht während des Transports beschädigt ist, in grossen prismatischen Stücken, die in Holzkisten von 140 bis 150 kg Inhalt verpackt sind, in den Handel. Die besten Sorten sind dunkelblau, haften an der Zunge und zeigen auf frischer Bruchfläche einen purpurblauen Reflex. Der Indiggehalt beträgt bis zu 75 Proc. Auch die rothvioletten Bengal-Indigsorten werden sehr geschätzt. (Man unterscheidet von diesen bis zu 43 verschiedene.) — Der Guatemala-Indig kommt in unregelmässigen Stücken, in ledernen Suronen verpackt, in den Handel. — Caracas-Indig steht dem von Guatemala sehr nahe. — Mexicanischer Indig bildet kleine unregelmässige Stücke mit glattem Bruch; er gehört mit dem Carolina-Indig zusammen zu den schlechtesten Sorten. — Der afrikanische Indig besitzt eine reine blaue Farbe und wird erst seit 30 Jahren dargestellt. — Von Isle de France und vom Senegal kommt nur selten Indig in den Handel. — Deutscher Indig wurde früher (aus Waid) in ausgedehnter Weise in Thüringen dargestellt, französischer in der Provence und Normandie. Diese Erzeugnisse stellten kein eigentliches Indigblau, sondern nur die, durch gewisse Vorbereitungen (s. Fabrikation) für den Gebrauch in der Färberei zugerichtete, Pflanze dar.

Nach dem Aussehen unterscheidet man zwischen sandigem Indig, gebändertem (in einem Stücke verschieden gefärbte Schichten), fleckigem, ausgewittertem, verbranntem, grobzerbrochenem, halbstückigem, kleinstückigem, kaltem (haftet nicht an der Zunge), scheckigem Indig (man findet beim Zerbrechen wie von Luft aufgeblähte Stellen, s. g. Windbruch.) — *Nach dem Bruch* nennt man den Indig: blau, violett, purpurn, roth, gekupfert, gefeuert.

Indigcarmin. Lösliches Indigblau, gefärbter Indig, blauer Carmin, Coerulein; Indigblaudisulfosaures Natrium $C_{16}H_8N_2O_2(SO_2.ONa)_2$. Die verschiedenen Sorten werden eingetheilt in Carmin simple, double und triple (mit 4, 10 und 12 Proc. Indig). Die getrockneten Präparate, im Handel auch Indigotin genannt, sind blau. Der „Carmin en pâte" bedeckt sich leicht mit salzartigen Ausblühungen, er ist oft mit einer schmutziggrünen Substanz verunreinigt, die auf Seide, aber nicht auf Wolle, haftet. — Indigcarmin wird in der Färberei (Sächsischblau) verwendet.

Nebenerzeugniss, Abfall. Pflanzenreste, aus denen der Indig abgeschieden ist, und die als Brennstoff Verwendung finden.

Rohstoff. Uebersicht. Pflanzen, deren Saft einen Stoff, wahrscheinlich Indican (s. Fabrikation) enthält, aus dem sich der Indig leicht gewinnen lässt. — Nach Baeyer ist

das Indigweiss möglicherweise durch Einwirkung eines besonderen Fermentes auf das Eiweiss der Planzen **entstanden**.

Die wichtigsten Indigpflanzen gehören zur Gattung **Indigofera**, Indigofera tinctoria (Bengalen, Madagascar, Malabar, Isle de France, Domingo), Indigofera disperma (Ostindien und Amerika, liefert den Guatemala-Indig), Indigofera Anil (in denselben Ländern und auf den Antillen), Indigofera argentea (Afrika), Indigofera glauca (Aegypten und Arabien), Indigofera pseudotinctoria (Westindien). — **Indigofera tinctoria** (Färberindig), ist eine 1 bis 1½ m hohe Pflanze. An dem kahlen, fingerdicken Stengel, der am obern Ende in mehrere aufrechtstehende Zweige getheilt ist, sitzen die unpaarig gefiederten Blätter. Der Blüthenstand ist traubenförmig, die Blüthen sind gelb oder rothbunt, der erbsengrosse Samen ist dunkelgrün. Abends verbreitet die Pflanze einen starken, eigenthümlichen Geruch, die Blätter haben einen unangenehmen Geschmack und faulen leicht. Die Pflanze lässt sich in allen warmen Ländern acclimatisiren. — **Indigofera argentea** oder die **ägyptische Indigpflanze** hat nur ein- oder zweipaarige, mit silberfarbigem Filz bedeckte Blätter, die Hülsen enthalten 2 bis 4 abgeplattete Samen; sie enthält mehr Farbstoff als die Indigofera tinctoria. — **Cultur.** Die **Indigpflanze** wird in Indien durch Aussaen in einem nicht zu fetten, gut durchgearbeiteten Boden angebaut. Man entfernt, um das Wachsthum der Blätter, welche die grösste Menge Farbstoff enthalten, zu vermehren, die Blüthenknospen vor ihrer Entwickelung. In manchen Gegenden werden nur die Blätter, sobald sie blaugrün geworden sind, gesammelt, meistens aber schneidet man die ganze Pflanze dicht über dem Boden ab, bindet sie in Bündel (Nil), um diese sofort zu verarbeiten.

Von **Isatis tinctoria**, Waid (Thüringen, Provence und Normandie) werden nur die Blätter (zweimal im Jahre), so bald sie gelb werden, gesammelt. Der Waid giebt keinen schlechteren Indig als die Indigoferaarten, aber dreissigmal weniger. (Er dient direct zum Färben.)

Fabrikation. Uebersicht. Durch Behandlung der frischen Pflanzen mit Wasser, in der Regel bei gewöhnlicher Temperatur und bei gleichzeitiger Einleitung einer Art Gährungsprocesses wird der den Farbstoff liefernde Bestandtheil des Pflanzensaftes (das Indican $C_{52}H_{62}N_2O_{34}$) ausgelaugt und zugleich in Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$ übergeführt. [Der Annahme, dass der Pflanzensaft fertiges Indigweiss enthalte, steht die Thatsache entgegen, dass Indigweiss nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist. Der Pflanzensaft reagirt aber sauer.] — Dadurch, dass man darauf die wässrige Lösung des Indigweiss in recht vielfache Berührung mit Luft bringt, wird aus demselben Indigblau niedergeschlagen $C_{16}H_{12}N_2O_2$ (Indigweiss)

$= C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Indigblau) $+ H_2O$. Man wäscht dieses, kocht es häufig mit Wasser aus, presst, formt und trocknet die Masse.

Ausführung. *Verarbeitung von Indigoferaarten.* In Nieder-Bengalen besitzen die s. g. Faktoreien oder Indigoterien zwei Reihen von je 15 bis 20 gemauerten, mit einer starken Stucklage bedeckten viereckigen Wasserkufen. Die eine Reihe befindet sich etwas höher, terassenförmig über der anderen. In den oberen lässt man die Pflanzen mit Wasser gähren (Gährungskufen) und zieht dann die Flüssigkeit in die unteren (Schlagkufen) ab. Jede Kufe der oberen Reihe wird abends mit 100 Bündeln der am Morgen geschnittenen Pflanzen, welche man sehr dicht nebeneinander schichtet und durch Holzquerbalken zusammengepresst, beschickt. Dann wird soviel Wasser in die Kufen gelassen, dass die Pflanzen völlig bedeckt sind. Mitunter soll man auch etwas Kalkmilch, in neuerer Zeit Ammoniak zusetzen. Die bald eintretende, durch Gasentwicklung, Geruch- und Temperatursteigerung wahrnehmbare Gährung dauert je nach der Temperatur $6^1/_2$—15 Stunden. Nachdem sie beendet, lässt man die gelbe Flüssigkeit in die tiefer gelegenen Schlagkufen abfliessen und schlägt sie hier, um sie mit Luft in möglichst innige Berührung zu bringen (durch nackte Arbeiter, welche in die Kufen geschickt werden, ausgeführt) bis zum Erkalten (2—3 Stunden lang) mit Bambusstöcken. Während des Schlagens werden die oberen Kufen gereinigt und aufs neue beschickt. Sobald die Farbstoffheilchen sich vereinigen und zu Boden sinken, unterbricht man den Vorgang, weil eine Weiterführung die Güte des Indig beeinträchtigen könnte. Die Flüssigkeit wird von dem Farbstoff abgelassen und dieser nun gewaschen und wiederholt mit Wasser ausgekocht. Man bringt den Brei dann zum Abtropfen auf ein grosses Filter und presst die abgetropfte Masse vorsichtig in kleine, feste, vielfach durchlöcherte, mit Baumwollenzeug ausgelegte Holzkasten. Das Trocknen geschieht in einer Trockenstube, einem hohem Gebäude, welches durch dichte Vorhänge vor dem Eindringen des direkten Sonnenlichtes geschützt, aber mit vielen Oeffnungen zur Lufterneuerung versehen ist. Häufig sind die Gebäude mit dicht belaubten Bäumen umgeben. Das Trocknen dauert 4—5 Tage. Eine Kufe beansprucht 17 Arbeiter und liefert 18—25 kg Indig bei Verarbeitung von Pflanzen, die in aufgeschwemmtem Boden, 16—32 kg weniger gutes Produkt von Pflanzen, die in thonigem Boden gewachsen sind. Die grüne Pflanze liefert 0,2 Proc. Indig. — Mitunter, z. B. in Java arbeitet man auch mit 3 Kufenreihen, die unterste dient dann zum Waschen. — In Aegypten werden die Pflanzen keiner Gährung unterworfen, sondern direkt mit Wasser ausgekocht.

Die Waidblätter werden gewaschen, in Nassmühlen zu einem Brei gequetscht, und, um eine Gährung einzuleiten, in 1 m hohe Haufen gebracht. Diese setzt man nach 14 Tagen um, formt davon Kugeln wie Schneebälle, die nochmals auf Haufen gebracht werden, um eine abermalige Gährung (unter Ammoniakentwicklung)

anzuregen. Nach 4—6 Wochen ist der zweite Vorgang beendigt. Man formt von neuem „Balle," die nun versandt werden.

Indigcarmin. Indigblaudisulfosaures Natrium wird durch Auflösen von 1 Theil Indig in 4 Theilen rauchender Schwefelsäure, verdünnen dieser Lösung mit der 60—80fachen Menge Wasser und Neutralisiren derselben mit Natriumcarbonat erhalten. Das hierbei entstehende Natriumsulfat bewirkt die Fällung des indigblausulfosauren Natrium in dunkelblauen Flocken. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, abgepresst und getrocknet. Früher entzog man der verdünnten Indigblauschwefelsäurelösung den Farbstoff durch entfettete Schafwolle, wusch diese dann mit Wasser aus und digerirte sie mit Wasser, dem etwas Alkali zugesetzt war. Dann blieben die vom Indigbraun und Indigleim sich ableitenden Verbindungen in der Wolle, nur die reine Indigschwefelsäure („abgezogene Composition") löste sich.

Aufsicht. Der Gehalt des *Indig des Handels* an reinem Farbstoff wird durch Nachahmung des Darstellungsverfahrens im kleinen besser durch Probefärben ermittelt (Berzelius). Im ersten Falle reducirt man eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Probe und scheidet aus einem Theile der klaren Lösung von Indigweiss durch Oxydation wieder Indigblau ab und wägt dieses. — Die sämmtlichen sonst angewandten Methoden beruhen darauf, den zu untersuchenden Indig in Pyroschwefelsäure zu lösen und die Lösung durch ein Oxydationsmittel (Chlorkalk, Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, Kaliumchromat) unter Zusatz einer Säure zu zerstören, zu entfärben). Durch Vergleich der verbrauchten Menge des Oxydationsmittels mit derjenigen, welche erforderlich war, um eine ebenso grosse Menge von ganz reinem (durch Sublimation erhaltenen) Indigblau zu entfärben, ergiebt sich der Gehalt der untersuchten Probe — Beim Probefärben wird 1 g Indig feinst gemahlen, durch ein sehr feines Haarsieb geschlagen und darauf in 50 g rauchender Schwefelsäure gelöst. Die Auflösung erfolgt unter gelindem Erwärmen und öfterem Umrühren in 1—2 Stunden vollständig. Dann wird auf 1 Liter verdünnt; von dieser Lösung benutzt man zum Färben von Seide oder Wolle, was ohne weiteren Zusatz ins Färbebad unter Kochen vor sich geht. Mineralische Verunreinungen lassen sich durch eine Aschenbestimmung ermitteln.

Blauholz.

Allgemeines. Die Bedeutung des Blauholzes tritt immer mehr zurück. In ausgedehnterer Weise wurde bis vor kurzem das aus denselben gewonnene Extract benutzt. Hamburg führte 1869 davon 100000 Kisten aus. Jedoch auch das Extract wird jetzt im Kattundruck und theilweise

auch in der Baumwollenfärberei durch das Anilinschwarz verdrängt.

Erzeugniss. Blauholz, Campecheholz. Es kommt in grossen Stücken, geraspelt und gemahlen und in Form fester und flüssiger Extracte in den Handel. Das Holz bildet die von Splint und Rinde befreiten Stücke des Haematoxylon campechianum. Es ist an der Aussenseite röthlich braun, im innern gelbbraun gefärbt und riecht veilchenartig. Man unterscheidet Jamaika-, Campechebay-, Domingo-, Honduras-, Martinique- und Guadeloupe-Campecheholz. — Der Farbstoff des Campecheholzes richtiger (wie beim Brasilin) der Farbstoffbilder (Chromogen) ist das Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6, 3H_2O$. Aus diesem entsteht erst beim Färben der Farbstoff. *Verwendung.* Zum blau- und schwarzfärben von Baumwolle, Wolle, Seide, Leder, zu gewissen Dampffarben u. s. w. Die blauen Schattirungen sind nicht beständig. Das Schwarz wird mit Aluminium-, Eisen- und Chrombeizen hergestellt.

Rohstoff und **Fabrikation.** Das Holz des Blauholzbaumes, Haematoxylon campechianum, welcher in Mittelamerika und auf den Antillen wächst. Das Holz wird vor dem Versandt von (weissen) Splint und Rinde befreit. — Dadurch, dass man das zerkleinerte Holz einer Art Zersetzungsprocess (Gährung) unterwirft, indem man es ähnlich wie die Gerste beim Malzen mit Wasser tränkt und umschaufelt, wird die Ausbeute an Farbstoff (vermuthlich durch Ueberführung von Hämatoxylin in Hämatein) erhöht. — *Die Darstellung des Extractes* muss, um eine Beeinträchtigung des Farbstoffs zu verhindern, im luftverdünnten Raume vorgenommen werden.

Gelbe pflanzliche Farbstoffe:

Allgemeines. Die gelben, dem Pflanzenreich entstammenden Farbstoffe haben bis auf das Quercitron, die Curcuma und die Gelbbeeren fast gar keine Bedeutung mehr; sie werden durch die Theerfarbstoffe mehr und mehr verdrängt. Vermuthlich ist in allen diesen Erzeugnissen derselbe Farbstoff (meist neben viel Gerbstoff) enthalten.

Quercitron. Erzeugniss und **Rohstoff.** Quercitron, das gelbe Pulver der Rinde der in Nordamerika einheimischen Quercus nigra, digitata und tinctoria. Man unterscheidet im Handel Philadelphia-, Newyork- und Baltimore-Quercitronrinde. Die schwarz gefärbte, dünne Epidermisschicht muss vor dem Mahlen sorgfältig entfernt werden. Zwischen ihr und dem Bast ist der Sitz des Farbstoffs des Quercitrins $C_{33}H_{30}O_{17}$. Dieses spaltet sich beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Isodulcit $C_6H_{14}O_6$ und Quercetin $C_{27}H_{18}O_{12}$, ein gelbes Crystallpulver, welches auch (aus Amerika) als Flavin in den Handel kommt. Neben dem

Quercitrin enthält das Quercitron Gerbsäure, deshalb wird es auch zum Schwarzfärben verwandt. — Man *benutzt* das Quercitron zum Färben und Drucken von Wolle, Seide und Baumwolle und verwendet es in Gestalt der gemahlenen Rinde, des Flavins und in Form von Extracten.

Gelbbeeren. Erzeugniss und **Rohstoff.** Gelbbeeren, Avignonkörner sind die getrockneten Früchte mehrerer in Ungarn, Südfrankreich, Spanien, Türkei, Persien u. s. w. kultivirter Rhamnusarten. Man unterscheidet im Handel: Persische Beeren, levantische oder türkische Gelbbeeren (Grenetten), Moreabeeren, französische oder Avignonbeeren, spanische Beeren, italienische und ungarische Beeren. Man unterscheidet ferner zwischen grossen und kleinen. Es ist aus ihnen ein Glycosid, das Chrysorhamnin, dargestellt worden, welches durch Säure in Isodulcit und Rhamnetin ($C_{12}H_{10}O_5$) gespalten wird. Die Abkochungen der Gelbbeeren *dienen* ausser zum Zeugdruck (Dampf- und Tafelfarben) zur Darstellung eines in der Decorationsmalerei gebrauchten gelben Lackes (Schüttgelb), welcher durch Fällung der Farbbrühe mit Kreide und Alaun erhalten und zum Färben von Papier benutzt wird.

Gelbholz. Erzeugniss und **Rohstoff.** Gelbes Brasilienholz, alter Fustik, Cubaholz ist das von der Rinde befreite, blass- und citronengelbe, harte Holz von Morus tinctoria; es kommt aus Ostindien, Südamerika, Mexiko, Jamaika und Cuba in 50 kg schweren Kloben in den Handel. Als Farbstoffe des Gelbholzes werden das (an sich farblose) in Wasser lösliche Morin $C_{12}H_8O_6$ und die fast unlösliche Moringerbsäure oder Maclurin $C_{13}H_{10}O_6$ angeführt. — Man *verwendet* den Farbstoff in Form von Abkochungen, flüssiger und fester Extracte (Cubaextract) zum Färben und zur Darstellung einiger in der Malerei und im Zeugdrucke gebrauchter Lacke. Die damit erzielten Farben sind fast dieselben wie die der Quercitronrinde.

Wau (Gelbkraut) ist eine krautartige Pflanze (Reseda luteola) die getrocknet und in Bündel zusammengebunden in den Handel kommt. Der aus ihr dargestellte Farbstoff ist Luteolin genannt. Die mit Wau erzielten Farben (er findet kaum noch Verwendung) sind denen der Quercitronrinde sehr ähnlich, aber echter.

Fisetholz. Junger Fustik ist das entrindete Holz vom Gerberbaum oder Perrückensumach, Rhus Cotinus der auf den Antillen, Jamaika, Tabago u. s. w. einheimisch ist. Es enthält als Farbstoff das Fustin $C_{15}H_{10}O_6$ und eine (von Tannin verschiedene) Gerbsäure. Es *dient* zum Färben von Wolle und Leder; Thonerdemordants färben sich damit orangeroth, die Schattirungen sind schön, aber unächt.

Aloë (kaum noch zum Färben verwandt) ist der eingetrocknete, aus den Blättern ausfliessende Saft mehrerer in Westindien und an der afrikanischen Küste wildwachsender und cultivirter Aloëarten. Man unterscheidet im Handel: Kap-Aloë von Aloë spicata, arborescens und Lingua; Socotrina-Aloë von Aloë socotrina, Leber-Aloë und Barbados-Aloë. Die in dem Aloesafte enthaltenen, oder künstlich daraus dargestellten Farbstoffe sind die

Cactuspflanzen zum Zwecke der Cochenillecultur bebauten Felder heissen Nopalerien. Die Indier pflanzen den Nopal um ihre Wohnungen oder an vor Nordwind geschützten, Abhängen. Das Einsammeln der (trächtigen) Insekten wird vor Eintritt der Regenzeit mit Hilfe eines Pinsels vorgenommen. Einen kleinen Theil lässt man zur Brut zurück. Zu diesem Zwecke werden die mit jungen Insekten bedeckten Blätter abgeschnitten und bis zur guten Jahreszeit aufbewahrt. Man bringt sie dann wieder auf die Plantage zurück. Nach 6 Wochen kann zum ersten Male geerntet werden. Die zweite Ernte, bei der auch die jungen Thiere nicht geschont werden, ist weniger werthvoll. Man erntet fünfmal im Jahre. Die eingesammelten Insekten werden nun getödtet. Geschieht dies durch Eintauchen in heisses Wasser, so verlieren sie die feine weisse Hülle und sehen rothbraun aus (Renegrida); tödtet man sie in Leinwandsäcken eingeschlossen in einem Ofen, so erhält man die grau aussehende Jaspeada. Trocknet man durch Ausbreiten auf Ofenplatten, so wird die schwärzlich gefärbte Negra gewonnen. Ein Hectar Nopalpflanzung liefert ungefähr 300 kg Cochenille (das sind 120—420 000 Insekten).

Aufsicht. Die Verfälschung der *Cochenille* mit Talk, Schwerspath, Bleiweiss erkennt man durch Behandeln der Cochenille in Wasser, wobei sich das Pulver zu Boden setzt. — Ihr Farbevermögen wird am besten durch Probefärben ermittelt.

Anhang. Carmin. Erzeugniss. Carmin, ein rother, in Stücken oder in einer Lösung von Hausenblase und in Eiweiss aufgerührt in den Handel kommender Farbstoff. Seines hohen Preises wegen wird er häufig mit Stärke, Kaolin, Zinnober u. s. w. verfälscht. Reiner Carmin ist in Ammoniak vollkommen löslich. — Man *verwendet* ihn in der Malerei, zur Bereitung von rother Tinte, zum Färben von Conditorwaaren und zum Bedrucken von Stoffen. Er wird meist in Deutschland fabricirt. Im Jahre 1856 wurden in Frankreich 384 kg feiner und 3125 kg gewöhnlicher Carmin eingeführt.

Rohstoff. Cochenille (s. d.).

Fabrikation. Gewöhnlich wird der Carmin durch Auslaugen der zerstossenen Cochenille mit reinem oder alkalisch gemachtem Wasser und Ausfällen des Carmins mit einer schwachen Säure oder einem sauren Salze dargestellt. (Es giebt noch andere Verfahren, die aber nicht genauer bekannt sind.)

Carminlack (da er zuerst in Florenz dargestellt wurde, auch Florentiner Lack genannt), bildet einen schön rothen Niederschlag, der durch Zusatz von Alaun oder Aluminiumhydroxyd zu einer alkalischen Cochenilleabkochung erhalten wird.

Kermes.

Allgemeines. Nach Girardin wurde der Kermes schon zu Moses Zeiten, der ihn Tole nannte, zum Purpurfärben angewandt. Auch Plinius erwähnt ihn unter dem Namen Coccigranum. Im Mittelalter war er das einzigste Material zur Herstellung eines

feurigen Roths; in Marokko ist er das Haupthandelsprodukt und bedingt den Reichthum des Landes. — **Statistisches.** Im Jahre 1856 wurden 22 130 kg Kermes nach Frankreich eingeführt (das Kilogramm zu 5,60 ℳ), Spanien lieferte allein 20 135 kg. — In Algier und Oran sammelt man jährlich gegen 3000 kg.

Erzeugniss. Kermes, kleine, bräunliche, mit einem weissen Staube bedeckte, beerenartig aussehende Körner. Man unterscheidet im Handel Provence- und Spanischen Kermes. Kermesbeeren, Scharlachbeeren sind die eingetrockneten Weibchen von Coccus Ilicis. — Der Kermes wird zum Rothfärben von Wolle und Seide *verwendet.* Der Farbenton ist weniger schön, als der der Cochenille und das Farbevermögen schwächer. Der in Orleans dargestellte „demi-graine-Scharlach" ist eine Mischung von gleichen Theilen Kermes und Krapp.

Rohstoff und **Fabrikation.** Das Insekt Coccus Ilicis lebt auf einer der Stechpalme ähnlichen Eiche Quercus Ilex, Quercus coccifera, welche in Südfrankreich, Spanien, auf Candia in grosser Menge strauchartig vorkommt. Es haftet an den Stengeln und wird wie die Cochenille gesammelt und durch Essig getödtet.

Gummilack.

Erzeugniss. Gummilack. Im Handel unterscheidet man 1) Stocklack, derselbe kommt aus Siam und Bengalen und besteht (Hertschel) aus Harz, Farbstoff, Wachs und Pflanzenleim; 2) Klumpenlack, dieser bildet Kuchen und Brode, die man durch Schmelzen der Körner und Giessen der Masse in Formen erhält; 3) Lack-Lack oder Lackdye, ein der Cochenille ähnlich färbender und zum Färben von Seide und Baumwolle verwandter Farbstoff, der aus dem Stocklack abgeschieden ist. Das dabei zurückbleibende, nur noch sehr wenig (0,5 Proc.) Farbstoff enthaltende Harz (Körnerlack) bildet geschmolzen und in kleine Stücke zerbrochen den Schelllack (zum Färben, in der Siegellackfabrikation, als Politurmittel u. s. w. verwandt).

Rohstoff. Die Ausschwitzungen der Coccus lacca oder ficus, einer Art Schildlaus von der Grösse eines Stecknadelknopfes, welche auf mehreren Ficusarten und einigen Mimoseen lebt und hier an den Zweigen festhaftende Krusten bildet (nach Latreille eine Ausschwitzung der Weibchen). Die im November und December erscheinenden jungen Thiere setzen sich im Januar an den fleischigen Theilen der jungen Schösslinge fest und umgeben sich nach und nach mit einer klebrigen Flüssigkeit, welche sie an der Pflanze festleimt und die das Thier wie eine Zelle umgiebt und eine mehrere Millimeter dicke Kruste bildet (Stocklack). Im November befinden sich in

dieser Flüssigkeit 20—30 Junge, welche die Umhullung durchbohren und die Zelle verlassen. Der Gummilack kommt in bedeutenden Mengen an beiden Ganges-Ufern vor. Je mehr er dunkelroth gefarbt ist, desto besser ist er.

Fabrikation. Aus dem Stocklack gewinnt man den Lack-Lack durch längere Behandlung desselben mit einer sehr dünnen ($^1/_2$° B.) Sodalösung bei niedriger Temperatur und Füllung des Lacks aus dieser Lösung mit einer schwachen Alaunlösung (3° B.). Er wird abgepresst, in Täfelchen zertheilt und getrocknet. Das zurückbleibende Harz (Körnerlack) wird in Beuteln ausgeschmolzen und auf Pisangblättern geformt.

B. Künstliche Farbstoffe.

a) Kohlenstofffreie künstliche Farbstoffe.

Weisse Farbstoffe.

Bleiweiss.

Allgemeines. Das Bleiweiss war schon den Alten bekannt, es besitzt ausgezeichnete Deckkraft und wird daher ausgedehnt als Tüncher- und Malerfarbe, ferner in der Buntpapierfabrikation (Carton zu Visitenkarten) u. a. verwendet. Seine Schattenseiten sind: Gefährlichkeit bei der Fabrikation (Bleikolik) und Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff. — Bleiweiss wie Zinkweiss sollen in den letzten Jahren eine bedeutende Concurrenz von dem aus Bariumsulfid und Zinkvitriol dargestellten Lithoferweiss erfahren.

Erzeugniss. Bleiweiss, Cerussa, Kremser-, Schiefer-, Maler-, Perlweiss u. s. w. Es kam früher meist in Form abgestumpfter Kegel (1—1$^1/_2$ kg), kommt jetzt in kleinen Stücken oder als Pulver in den Handel. Man unterscheidet wohl (wiewohl die Zusatze sehr willkührlich sind) folgende Sorten: Silberweiss (blanc d'argent), reinstes Erzeugniss, Kremser Weiss, welches in der feinen Malerei gebraucht wird, venetianisches Weiss (blanc de Venise), eine Mischung von gleichen Theilen Bleiweiss und Bariumsulfat (man versteht darunter aber auch ganz reine Waare), hamburger Weiss (blanc de Hambourg), eine Mischung von 1 Theil Bleiweiss mit 2 Theilen Bariumsulfat und hollandisches Bleiweiss (blanc de Hollande), eine Mischung von 1 Theil Bleiweiss und 3 Theilen Bariumsulfat.

Zusammensetzung. Reines Bleiweiss ist ein Gemenge von basischen Bleicarbonaten. Wird Bleiacetat in wässriger Lösung mit Natriumcarbonat kalt gefällt, so entsteht ein Niederschlag von Bleicarbonat. In heissen Lösungen entstehen basische Salze, und zwar sind dieselben um so basischer, je heisser die Lösung während der Fällung war. Je nach der Temperatur und den Concentrationsgrade entstehen: $(CO)_2O_4Pb_3(OH)_2$ oder $(CO)_3O_6Pb_4(OH)_3$ oder $(CO)_5O_{10}Pb_6(OH)_2$ oder $(CO)_6O_{12}Pb_7(OH)_2$.

100 Theile der unten verzeichneten Bleiweisssorten enthalten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Bleioxyd	83,77.	85,93.	86,40.	86,25.	84,42.	86,72.	86,5.	86,51.
Kohlensäure	15,06.	11,89.	11,53.	11,37.	14,45,	11,28.	11,3.	11,26.
Wasser	1,01.	2,01.	2,13.	2.21.	1,36.	2,00.	2,2.	2,23.

1. Kremserweiss. 2. Gefälltes Bleiweiss aus Magdeburg. 3. Harzer Bleiweiss. 4. Kremserweiss. 5. Kohlensaures Blei, durch Nachahmung der holländischen Methode von C. Hochstetter erzeugt. 6. Bleiweiss aus Offenbach. 7. Bleiweiss aus Klagenfurt. 8. Englisches Bleiweiss, nach der holländischen Methode dargestellt (von Wagner).

Eine eigenthümliche Rothfärbung, welche, nach dem holländischen Verfahren dargestelltes (s. u.) Bleiweiss zuweilen zeigt, rührt nach A. Bannow und G. Kraemer und Lorscheid von einer dem Bleisuboxyd sehr nahe stehenden Verbindung her und ist Folge fehlerhafter Darstellung, namentlich des Mangels an Kohlensäure hierbei; nach Wittstein ist mitunter Eisenoxyd die Ursache der Färbung. — Verfälscht wird das Bleiweiss häufig durch Schwerspath, Bleisulfat, Kreide, Gyps, Alabaster, gebrannte Knochen, weissen Thon u. s. w. (bis zu 10 Proc.)

Verwendung s. „Allgemeines."

Rohstoff. 1) Blei, [Unter Umständen s. u. auch Bleiglätte.] 2) Essig, 3) Kohlendioxyd. Alle drei Rohstoffe müssen möglichst rein sein, Holzessig ist daher schlechter verwendbar als Alkoholessig.

Fabrikation. Uebersicht. Man kann wesentlich drei Methoden der Bleiweissfabrikation unterscheiden; ihnen allen liegt dieselbe Reaction zu Grunde, nämlich die Bildung von basischem Bleiacetat, welches durch Einwirkung von Kohlendioxyd (und atmosphärischem Sauerstoff) in basisches Carbonat und saures Acetat zerlegt wird, letzteres wirkt von neuem lösend auf Blei bezw. Bleioxyd und ermöglicht so einen fortwährenden Kreislauf des Vorgangs. — 1) Holländisches und oesterreichisches oder deutsches Verfaren. Die Bildung des Bleiweiss geht durch gleichzeitige Einwirkung von Essigsäuredämpfen, Sauerstoff der Luft und Kohlendioxyd zwischen 35 und 60° C.

(am besten bei 40°) auf metallisches Blei von statten. 2) Französisches Verfahren. Das Bleiweiss wird durch Fällung einer Lösung von basischem Bleiacetat mittelst Kohlendioxyd erzeugt. 3) Englisches Verfahren. Die Darstellung geschieht durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf mit Bleizuckerlösung befeuchtetes Bleioxyd.

Beurtheilung der Verfahren. Die unter 1) angeführten Methoden sind die ältesten und gegenwärtig noch meist ausgeübten, da sie das beste Erzeugniss liefern. Das österreichische Verfahren liefert ein gleichgutes Erzeugniss wie das holländische. Das französische Bleiweiss hat (nach Engler) vor dem holländischen den Vorzug grösserer Weisse (das letztere enthält meist etwas Schwefelblei), aber den wesentlichen Fehler einer geringeren Deckkraft, daher das besser deckende holländische Bleiweiss ihm vorgezogen wird. Dieser Unterschied in den Eigenschaften der beiden Bleiweisssorten ist vielleicht dadurch zu erklären, dass das französische, weil es aus einer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entstanden, krystallinisch, dass das holländische dagegen, da es mehr auf trockenem Wege und bei höherer Temperatur gebildet wurde, vollkommen amorph ist. Durch Fällen einer warmen Lösung von Bleiessig soll man in der That ein Bleiweiss, welches besser deckt als das gewöhnliche, erhalten. — Die neueren Verbesserungen in der Bleiweissfabrikation erstrecken sich hauptsächlich auf Einrichtungen zum Schutze der Gesundheit der Arbeiter; sie bestehen namentlich in der Einführung von mechanischen Hülfsmitteln an Stelle der Handarbeit.

Ausführung. Bei dem *holländischen Verfahren* werden ungefähr 2 kg schwere, dünne, (40 cm lang, 10 cm, breit, 1—3 mm dick) auf der Oberfläche rauhe Bleiplatten spiralförmig so aufgerollt, dass sich die einzelnen Windungen nicht berühren, und dann derart in glasirte, s. g. Calcinirtöpfe (1 l Inhalt) gestellt, dass sie nicht auf den Boden dieser letzteren, sondern auf drei Zapfen ruhen, welche etwas über dem Boden angebracht sind. Bis zu dieser Höhe beschickt man die Töpfe mit Essig und Bierhefe ($^1/_4$ l) unter Zusatz von etwas Branntwein und Stärke und setzt sie darauf in die s. g. Loogen ein. Diese bestehen aus ober- oder unterirdischen Kammern (6 m hoch, 4 m lang, 4 m breit). Die Böden der Loogen werden mit Pferdedung oder gebrauchter Gerberlohe (40 cm hoch) bedeckt, auf diese Unterlage stellt man eine Schicht der beschickten Töpfe, bedeckt diese mit einer 3—4fachen Lage von Bleiplatten, legt Querhölzer darüber, um Stützpunkte für eine Lage von Brettern zu gewinnen; auf diese kommt wieder Pferdedünger oder Lohe

(33 cm dick), dann abermals eine Schicht Töpfe und auf diese wieder Bleiplatten, dann Querhölzer, Bretter und so fort bis die Looge gefüllt ist. Der Zersetzungsvorgang innerhalb des Düngers oder der Lohe erzeugt die für die Bleiweissbildung erforderliche Wärme und liefert gleichzeitig das Kohlendioxyd. Der verdampfende Essig ist Veranlassung zur Bildung von basischem Bleiacetat (Bleiessig) an den Bleiplatten und in den Töpfen. Das Kohlendioxyd verwandelt das Bleiacetat in Carbonat, während das dabei abgespaltene Acetat (Bleizucker) neue Mengen von Blei angreift und in basisches Acetat überführt. Nach sechs bis sieben Wochen bei Anwendung von Lohe, nach 4—5 Wochen bei Benutzung von Pferdemist werden die völlig zerfressenen (mit **Bleikalk** bedeckten), zum Theil in Bleiweiss ganz umgewandelten Platten (Schieferweiss, blanc d'argent) herausgenommen. Das Schieferweiss geht direct in den Handel. Die nur theilweise angefressenen Platten werden von Arbeitern abgeklopft (sehr gesundheitsschädlich), oder (besser) durch Maschinen unter Wasser abgerieben und zwischen Mühlsteinen fein gemahlen. Den Brei lässt man in konischen Töpfen zuerst oberflächlich austrocknen, formt ihn dann in Brode, welche darauf in schwach geheizten Trockenstuben vollständig getrocknet werden. Die geringe Menge von basischem Bleiacetat, welche dem erhaltenen Bleiweiss noch anhängt, oder die man ihm oft direkt ertheilt (8—10 Proc.), giebt ihm eine grössere Dichtigkeit. Das Bleiweiss erhält zu gleichem Zwecke auch wohl Zusätze von arabischem Gummi, Dextrin u. s. w.

Das *österreichische oder deutsche Verfahren* (Kremser Weiss) wurde zuerst in Krems, dann in Klagenfurth und Feldmühl bei Wien, es wird jetzt allgemeiner betrieben. Bleiplatten von reinem (Bleiberger und Villacher) Blei werden dachförmig gebogen und in geräumigen, geheizten Kammern etagenförmig so aufgehängt, dass sie sich nicht berühren. Durch Kochen von Essig entwickelt man Essigdämpfe, durch Verbrennen von Holzkohle oder Koaks Kohlendioxyd und führt diese (nebst Luft) in die Kammern ein. Der Process verläuft wie in den Loogen.

Bei dem *französischen Verfahren* (Methode de Clichy) wird Bleiglätte in verdünntem Essig zu Bleiessig (18° B.) gelöst, aus dieser Lösung fällt man durch eingeleitetes Kohlendioxyd basisches Carbonat (Bleiweiss). Die überstehende Lösung von neutralem Bleiacetat verwendet man wiederum zum Lösen von Bleioxyd. Es gelangt so dieselbe Menge Essig immer wieder in den Betrieb, nur diejenige kleine Menge geht verloren, welche als Bleiacetat an dem einmal gewaschenen Niederschlage noch haften bleibt; das erste Waschwasser kommt in den Lösebottich zurück. Nach zweimaligem Waschen wird das erhaltene Bleiweiss in irdenen, nicht glasirten Töpfen oder in Gypsformen getrocknet. Engler beschreibt den Betrieb dieses Verfahrens (in Payen's techn. Chemie) folgendermaassen: Zum Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure dient eine Kufe von 4 m Durchmesser, 1,7 m Höhe, die 20000 l fertiger Bleiessiglösung fasst. Das Auflösen der Glätte in der Salzlösung wird durch Rühren mittels eines Rührers beschleunigt; die fertige Flüssigkeit fliesst durch einen Hahn in das $1^1/_2$ m hohe Reservoir von ver-

zinntem Kupfer. Hier scheiden sich die unlöslichen Substanzen, metallisches Blei und Kupfer, etwas Eisen und zuweilen Spuren von Silberchlorid ab, worauf die Flüssigkeit in ein zweites Bassin, 6 m lang, 3 m weit und 60 cm tief, gezogen wird, welches auf $^1/_2$ m hoch gefüllt, 9000 l klare Lösung enthält. Dieses Bassin wird durch einen gut schliessenden Deckel, der ringsherum durch Klammern fest angezogen ist, bedeckt. In dem Deckel sind 800 Röhren fest gelöthet, welche $^1/_3$ m tief noch in die Flüssigkeit tauchen und über dem Deckel an 20 Zweigröhren befestigt sind, welche letzteren alle wieder in eine gemeinsame Hauptröhre münden. In einem kleinen Kalkofen, der 2 m hoch ist und im weitesten Theile 70 cm Durchmesser hat, wird Kreide oder Kalkstein mit Koaks gebrannt ($2^1/_2$ Theile Kalkstein auf 1 Theil Koaks); täglich werden 6 Beschickungen aufgegeben. Hierbei wird fetter gebrannter Kalk erhalten und Kohlendioxyd, welches durch eine hydraulische Schnecke angesaugt und dann durch die 800 Zweigröhren zuletzt in die Bleilösung gedrückt wird. Nach 12- bis 14 stündigem Durchleiten von Kohlendioxyd ist die Fällung von Bleiweiss beendigt, man lässt einige Augenblicke absetzen, zieht die klare Flüssigkeit, die jetzt nur noch 5° B. zeigt, ab und pumpt sie in die Lösungskufe zurück, um von neuem Bleiessiglösung darzustellen. — Das niedergefallene Bleiweiss wird zuerst mit Wasser angerührt und dann in ein Reservoir abgelassen. Nachdem es sich hier abgesetzt hat, wird es noch zweimal mit frischem Wasser ausgewaschen und darauf wie gewöhnlich in Formen gefüllt und getrocknet. — Nach Dumas erzielt man, bei Anwendung höherer Temperatur und sehr concentrirter Lösungen, ein, dem nach dem holländischem Verfahren gewonnenen, ziemlich entsprechendes Produkt.

Das *englische Verfahren* beschreibt Engler (s. o.) folgendermaassen: Reine Glätte (aus reinem kupferfreien Blei durch Oxydation in einem Flammenofen dargestellt) wird fein gemahlen, mit einer einprocentigen Lösung von Bleizucker in Wasser befeuchtet und nun über die ganze Masse ein Strom von Kohlendioxyd geleitet, welcher leicht absorbirt wird. Um die Einwirkung zu begünstigen, rührt man die Masse fortwährend mit Rechen, oder bringt sie in Fässer, die sich langsam um eine hohle Axe drehen, durch welche das Kohlendioxyd eintritt. Hier verläuft wieder derselbe Process wie bei dem anderen Verfahren, es bildet sich basisch essigsaures Blei, das durch das Kohlendioxyd zerlegt wird, worauf sich aus der noch unveränderten Glätte wieder basisches Bleisalz bildet.

Von den sehr zahlreichen *in Vorschlag gebrachten Verfahren der Bleiweissfabrikation*, die sich übrigens keinen Eingang zu verschaffen vermochten, ist das von Puyen am interessantesten, da es eine Verwerthung des bei der Darstellung von Aluminacetat (Alaunbeize) in der Färberei und Druckerei (aus Bleiacetat und Alaun) entstehenden Bleisulfats erstrebt. Nach Engler (a. a. O.) verfährt man wie folgt. Man zersetzt das Bleisulfat durch eine Lösung von Ammon- oder Natriumcarbonat, indem man es damit zusammenreibt. Bei hinreichend feiner Vertheilung geht die Zer-

setzung augenblicklich vor sich, es bildet sich lösliches Ammon- oder Natriumsulfat und Bleicarbonat, welch' letzteres als unlöslich beim Auswaschen zurückbleibt. Schliesslich wird es mit etwas Bleiessig zusammengerieben, in Formen gebracht und getrocknet.

Aufsicht. *Verfälschungen* der Bleiweisssorten (s. Erzeugniss) werden durch die Analyse in bekannter Weise nachgewiesen.

Pattinson'sches Bleiweiss.

Erzeugniss. Pattinson's Bleiweiss. Bleioxychlorid $PbCl_2, Pb(OH)_2$; Dasselbe ist nicht so weiss wie das gewöhnliche, deckt aber ausserordentlich. Es ist am brauchbarsten da, wo man dunkle Farben zusetzen will.

Rohstoff und **Fabrikation.** Eine durch Behandlung von Bleiglanz mit Salzsäure erhaltene, concentrirte, siedende Bleichloridlösung wird mit so viel Kalkwasser versetzt, dass die Hälfte des Chlors an Calcium gebunden ist. Das Oxychlorid schlägt sich dabei nieder, es wird gewaschen und getrocknet. Um ein möglichst schönes Produkt zu erzielen, müssen die beiden Flüssigkeiten plötzlich mit einander vermischt werden. Pattinson erreichte dies dadurch, dass er dieselben aus Röhren mit schmalen Oeffnungen, welche unter einem Winkel von 45° gegen einander geneigt waren, zusammenfliessen liess.

Zinkweiss.

Allgemeines. Der Begründer dieser Industrie ist Leclaire. Dieselbe gewinnt auf Kosten der von (giftigem) Bleiweiss eine immer grössere Verbreitung. — S. a. Bleiweiss, Allgemeines.

Erzeugniss. Zinkweiss, Zinkblumen, Zinkoxyd, ZnO. Zinkweiss besitzt ein fast ebenso grosses Deckvermögen wie Bleiweiss, es ist nicht giftig, schädigt also weder bei der Bereitung noch bei der Verwendung die Gesundheit, die Farbe wird (im Gegensatz zu Bleiweiss) von schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen nicht verändert. Es ist besonders geeignet für Lackirarbeiten, erfordert aber mehr Oel als Bleiweiss und dunkelt daher mehr nach. Bleiweiss hält sich auch im angeriebenen Zustande besser als Zinkweiss; dieses ist ausser Bleiweiss der einzige, beim Zeugdruck angewandte, weisse Farbstoff; man verwendet es hierbei für sich oder mit anderen Farben,

z. B. Ultramarin, verrieben. Zinkweiss wird (nach Engler) ausserdem verwandt zum Färben von Papier, Tapeten, Karten u. s. w. als Anstrichfarbe von Holz, Stein, Gyps u. s. w. Mit Chlorzink gemischt, dient es zur Herstellung eines leicht erhärtenden Zahnkitts, zum Poliren optischer Gläser, zum Entfärben des Glases, zur Herstellung künstlichen Meerschaums (1 Theil Zinkweiss, 6 Theile Magnesia usta und Casein-Ammoniak), zum Bedrucken von lockeren Geweben, um ihnen das Aussehen von Spitzen oder Stickereien zu geben (5 kg trockenes Zinkweiss, 2 l Dextrinsyrup, 2 l Wasser).

Rohstoff. Zink. — Die Verarbeitung von Zinkerzen ist ökonomischer, wiewohl noch nicht derartig ausgebildet, dass sie die Gewinnung aus Zink zu verdrängen vermöchte.

Fabrikation. Uebersicht. Das Zinkoxyd wird durch Verbrennen von Zinkdämpfen gewonnen. Die Erzeugung der Zinkdämpfe geschieht meist durch Destillation von Zink, selten noch (Amerika) durch Erhitzung von Zinkerzen mit Reductionsmitteln. Geringere (grau und graugelbe) Sorten von Zinkoxyd erhält man als hüttenmännisches Nebenprodukt bei der Zinkgewinnung und der Entsilberung von silberhaltigem Zink (s. d.).

Ausführung. *Verarbeitung von Zink.* Das Metall wird in (meist) röhrenförmigen Retorten, mitunter auch in Tiegeln von feuerfestem Thon, welche (8—10) in einem Flammofen (schlesischen Zinkofen) liegen, und in die man das Zink sobald sie weissglühend geworden sind einfüllt, in Dampf verwandelt. Beim Austritt aus den Destillationsgefässen begegnet der Zinkdampf einem Strom von auf 300° erhitzter Luft, der das Metall verbrennt und das Oxyd durch eine Reihe geräumiger Kammern führt, in welchem das Zinkweiss abgekühlt wird und sich absetzt. Die Erhitzung der Luft geschieht in dem Destillationsofen durch s. g. Abhitze. Mittelst eines Systems von Kratzeisen werden die Retortenhülse regelmässig gereinigt. Das unmittelbar unter den Retorten angesammelte Zinkweiss ist durch mitgerissenes Metall grau gefärbt (Zinkstaub); es wird durch einen Schlammprocess von letzterem befreit und darauf rasch (mit künstlicher Wärme) getrocknet, bei langsamem Trocknen wird es zu hart. — Das auf diese Weise gewonnene Zinkweiss ist von so lockerer Beschaffenheit, dass es beim Verpacken (in Fässer) noch zusammengepresst werden muss.

[Die *Verarbeitung von Zinkerzen* auf Zinkweiss gleicht der eben beschriebenen, nur findet in den Retorten zugleich die Abscheidung des Metalles (Bd. I, 186) statt. Sind die Erze schwefelhaltig, so enthält das daraus gewonnene Zinkoxyd etwas Zinksulfat und lässt sich dann nicht mit Oel mischen.]

Blanc fixe.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Blanc fixe, Permanentweiss, Bariumsulfat $SO_2 . O_2 Ba$; es kommt in Teigform (en pâte) oder in Broden in den Handel und wird als Anstrich- und Maler-Wasserfarbe, hauptsächlich in der Buntpapierfabrikation verwandt. Es lässt sich nämlich nicht mit Oel verreiben. — **Nebenerzeugniss.** (Bei Anwendung von Natriumsulfat an Stelle der Schwefelsäure innerhalb der Fabrikation) Natriumsulfid, Enthaarungsmittel in der **Gerberei** (s. d.).

Rohstoff. 1) Schwerspath (Bariumsulfat), seltener Witherit (Bariumcarbonat). 2) Kohle, 3) Salzsäure, 4) Schwefelsäure, bzgw. salzsäurehaltige und schwefelsäurehaltige Lösungen (wenn letztere billiger als die Säuren selbst zu haben sind).

Schwerspath findet sich in grosser Menge auf Erzgängen Hauptfundorte: Freiberg i S., Iberg a. H, in Savoyen, Cumberland (England). Das Mineral selbst besitzt, selbst zu einem ausserst feinen Pulver verrieben, fast gar keine Deckkraft; man gebraucht von ihm fünfmal so viel wie von Bleiweiss, um eine Ultramarinprobe bis zu demselben Grade heller zu machen. Es kommt aber wohl unter den Namen Mineralweiss, Neuweiss, Bleiweisssurrogat in den Handel. — An Stelle der Salzsäure werden jetzt vielfach die Laugen der Chlorkalkfabrikation verwandt. — Versuche, die Schwefelsaure durch Magnesiumsulfat (als Stassfurter Kieserit) zu ersetzen, haben keinen Erfolg gehabt, wohl aber verwendet man Natriumsulfat und gewinnt dabei ein werthvolles Nebenprodukt (s. o.).

Fabrikation s. a. Bd. I, 77, 297, 374. **Uebersicht.** Nach dem *älteren Verfahren* wird entweder a) durch Glühen einer Mischung von gleichen Theilen gepulverten Schwerspaths und gepulverter Kohle zunächst Bariumsulfid erzeugt: $SO_2.O_2Ba + C_4 = BaS + 4CO$, darauf wird durch Auslaugen der Masse und Behandeln der Lauge mit Salzsäure oder salzsäurehaltigen Laugen eine Lösung von Bariumchlorid erhalten: $Ba S + 2 H Cl = Ba Cl_2 + H_2 S$. Man lässt eine Spur Schwefelbarium vorherrschen, da hierdurch die im Schwerspath vorkommenden fremden Metalle als Schwefelmetalle abgeschieden werden. — Oder b) (neuerdings, da der Witherit jetzt billiger zu beziehen ist, vielfach) man erhält das Bariumchlorid durch Auflösen von Witherit in Salzsäure (dabei wird auch das schönste Product erhalten). — Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Lösung von Bariumchlorid wird in einer Concentration von 24—25° B. mit

einer auf 30° B. verdünnten Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und abgepresst. So wird Blanc fixe in Teigform gewonnen. Falls Brode erzeugt werden sollen, trocknet man die Masse. Bei Anwendung von zu concentrirten Lösungen erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der weit ungeeigneter ist als das amorphe Pulver. — Nach dem *neueren Verfahren* wird die durch Reduktion des Schwerspaths erhaltene Lösung von Bariumsulfid mit Natriumsulfat zersetzt: $BaS + SO_2(ONa)_2 = SO_2 . O_2Ba + SNa_2$. Man gewinnt eine Lösung von Natriumsulfid als Nebenprodukt, welche eingetrocknet zum Enthaaren der Häute in der Gerberei benutzt wird. — Die grösste Menge von Blanc fixe wird noch nach dem älteren Verfahren (a) dargestellt.

Ausführung. Beim *älteren Verfahren* geschah die Reduction früher sehr umständlich in Retorten, Tiegeln oder dergl. Gegenwärtig arbeitet man einfach und ohne jeden Zusatz von Theer (den man früher anwandte) auf der Sohle eines Flammofens. Die Lösung des Glühproduktes und die weiteren Vorgänge besitzen nichts eigenthümliches. – Die Ausführung des *neueren Verfahrens* ist nicht näher bekannt. Sie soll mit grösseren Schwierigkeiten verbunden sein.

Weisse Farbstoffe von geringerer Bedeutung.

Antimonweiss, Antimonoxyd (Sb_2O_3). Durch Rösten des natürlichen Antimonoxyds (Weissspiessglanzerz) oder des Schwefelantimons erhalten; stellt ein zartes weisses Pulver dar, welches jedoch dem Blei- und Zinkweiss an „Weisse" nicht gleichkommt.

Argentin (dünne Zinnfolie), zum Befestigen auf Papier, mitunter auch auf Geweben (in beiden Fällen durch Klebmittel) verwandt, stellt man durch Fällen von Zinn mittelst Zink aus salzsaurer Lösung dar. Das Metall muss bei geringer Dichte sehr fein zertheilt und möglichst wenig krystallinisch abgeschieden werden. Man verwendet daher möglichst verdünnte, nur wenig saure Lösungen und verfährt nach Schützenberger (Lehrbuch der Fabrikation der Farbstoffe) wie folgt: 15 bis 20 cylindrische Gefässe, die 12 l fassen können, werden mit 8–10 l Chlorzinnlösung von 10–15° B. und 40–70 g Zinnsalz beschickt. Darauf taucht man Zinkstreifen vertikal hinein. Nach beendigter Reaktion wird filtrirt, zu dem Filtrat setzt man eine neue Menge Zinnsalz. Das ausgefällte Metall wird durch Decantiren ausgewaschen, abfiltrirt, getrocknet und durch ein Seidensieb „abgeschlagen."

Rothe Farbstoffe.

Zinnober.

Erzeugniss. Zinnober HgS, Chinesischer-, Vermillon-Zinnober, Patent-, Pariser Roth. Die nach den ver-

schiedenen Darstellungsmethoden (s. u.) erhaltenen Zinnobersorten sind im Farbeton verschieden. Zinnober wird als Maler- (Tüncher-), auch als Zeugfarbe und zu mannigfachen anderen Zwecken verwandt. — Er ist häufig mit Ziegelmehl, Mennige, Kolkothar, rothem Ocker etc. (vom Kenner leicht erkennbar) verfälscht.

Rohstoff. Da nur wenig Stücke des natürlichen Zinnobers schön genug sind, um sich als Farbstoff verwenden zu lassen, so dienen Quecksilber und Schwefel zur Darstellung.

Fabrikation. Uebersicht. Die Darstellung geschieht entweder auf *trockenem Wege* durch Erhitzung und Sublimation der inniggemengten Bestandtheile (holländisches und Idriaer Verfahren — präparirter Zinnober) oder auf *nassem Wege* durch längere Behandlung der vermischten beiden Rohstoffe (Schwefel und Quecksilber) mit Alkali- bezw. Alkalisulfidlösung, oder durch Fällung einer geeigneten Quecksilberlösung mit Schwefelalkali.

Ausführung. *Holländisches Verfahren.* 180 Theile Schwefel werden in einem eisernen „Grapen" geschmolzen und nach und nach mit 1000 Th. Quecksilber versetzt. Die flüssige, gut gemischte Masse breitet man, damit sie erstarre, auf Eisenblechplatten aus und bewahrt sie in kleinen, 1 kg fassenden, irdenen Kruken auf. Sie wird zur Vollendung des Processes in grossen, feuerfesten mit einem Beschlage versehenen Gefässen, die bis zu $^2/_3$ ihrer Höhe (durch eine gusseiserne Platte hindurch), in die Feuerung hineinreichen, sublimirt. Erst wenn die Retorten rothglühend geworden sind, beschickt man je eine mit dem Inhalte einer Kruke, und fügt nicht früher eine neue Portion hinzu, als bis Entzündung erfolgt ist. Nach dem Erkalten werden die Töpfe herausgenommen und zerschlagen. Das Sublimat wird so fein als möglich gepulvert und durch Schlämmen in verschiedene Sorten getrennt. *Process zu Idria.* Die Masse, $4^1/_2$ kg Schwefel und $23^1/_2$ kg Quecksilber, wird zur möglichst innigen Mischung in Tonnen, welche im Innern vorstehende Leisten besitzen, durch ein Mühlwerk 2–3 Stunden lang bewegt und darauf in eisernen Kolben anfangs, um den überflüssigen Schwefel zu verdampfen, gelinde erwärmt, alsdann aber, nachdem irdene Helme aufgesetzt sind, gut verschlossen und bei kräftigem Feuer sublimirt. — Von den zahlreichen zur Darstellung des Zinnober *auf nassem Wege* gegebenen Vorschriften sollen am zweckmässigsten die folgenden sein: Anhaltendes Schütteln von Quecksilber, Schwefel und Kalilauge oder Digestion des schwarzen, durch Fällung erhaltenen, Sulfides mit alkalihaltiger Kaliumsulfidlösung.

Aufsicht. Reiner Zinnober muss sich vor dem Löthrohr vollkommen verflüchtigen und darf beim Schütteln mit Salpetersäure seine Farbe nicht verändern.

Mennige.

Erzeugniss. Mennige, Minium, Bleiroth, Bleisesquioxyd Pb_2O_3, ein leuchtend gelblichrothes, in Wasser unlösliches Pulver. Pariserroth*) (Orangemennige) besitzt eine lebhaftere Farbe und ist lockerer als die gewöhnliche Mennige. Nach den Untersuchungen von Dumas hat die Mennige die Formel 2 (PbO), PbO_2; nach Rammelsberg ist sie eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd (PbO, Pb_2O_3). Houton la Billardière analysirte Mennigekrystalle (aus einem Ofen): 3 PbO, PbO_2. Berzelius gab einer von ihm untersuchten Mennige die Formel PbO, PbO_2. Verfalscht wird Mennige mit Ziegelmehl und Rötnel (Eisenoxyd).

Verwendung. Mennige besitzt gute Deckkraft. Die aus Bleiweiss gewonnene lässt sich auch (im Gegensatz zur gewöhnlichen) mit Leim gut mischen. — Mennige dient ferner zur Herstellung von Bleiglas (Flintglas), von Kitt bei Dampfapparaten, zur Glasur von englischem Steingut, mit Oel „abgerieben" als Ueberzug von Eisen, um dieses vor Rost zu schützen.

Rohstoff. Reines Blei, bezw. Massikot (PbO), zur Darstellung von Pariserroth reines Bleiweiss.

Fabrikation. Uebersicht. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Bleioxyds bei einer unter dunkler Rothgluth liegenden Temperatur Sauerstoff aufzunehmen und sich in Mennige zu verwandeln. Das Gelingen ist bedingt durch die sehr feine Vertheilung des Bleioxyds; Bleiglätte giebt z. B. nur sehr langsam ein schönes Erzeugniss, das weit feinkörnigere Massikot hingegen sehr schnell. — Pariserroth wird (in England und Frankreich) durch Rösten von reinem Bleiweiss bei niedriger Temperatur (kaum Rothgluth) bereitet, das fertige Präparat enthält ungefähr noch 4 bis 5 Proc. Kohlensäure.

Ausführung. Dieselbe zerfällt, falls man nicht gleich vom Massikot ausgeht, in zwei Abschnitte: 1) Erzeugung von Massikot durch oxydirendes Erhitzen von Blei. 2) Oxydation des Massikot zu Mennige. Die Temperatur muss dabei so niedrig gehalten werden, dass keine Schmelzung eintreten kann. — Früher nahm man die beiden Verfahren getrennt von einander vor, jetzt führt man sie meist unmittelbar hintereinander aus (z. B. in Villach). Im ersten Falle wird das Blei auf der Sohle eines Flammofens mit sehr flachem Gewölbe oxydirt, man breitet das Oxyd auf der Heerd-

*) Unter dieser Bezeichnung geht vielfach auch das als Polirmittel dienende Eisenoxyd.

sohle aus und arbeitet es gut durch, um noch etwa vorhandenes unverändertes Blei zu oxydiren. Darauf wird die Masse mit eisernen Walzen pulverisirt und geschlämmt, wobei man verschiedene Sorten von Massikot erhält; das sich zuletzt absetzende ist das feinste und giebt daher die beste Mennige. Die Oxydation des nochmals pulverisirten Massikot geschieht in Eisenblechkästen auf der Herdsohle eines Flammofens. Sobald die richtige Farbe erreicht ist, lässt man den Ofen langsam abkühlen. — Werden die beiden Vorgänge unmittelbar hintereinander ausgeführt, so arbeitet man in ununterbrochenem Betriebe. Auf der oberen Sohle eines, mit zwei Herdsohlen und den erforderlichen Arbeitsöffnungen versehenen, Flammofens wird das Blei oxydirt. Durch eine in der Mitte befindliche Oeffnung gelangt das Massikot auf die untere Sohle, um hier in Mennige übergeführt zu werden. Durch fortwährendes Umrühren wird die Umwandelung befördert.

Aufsicht. Eine reine Mennige liefert, mit Cyankalium geschmolzen, 90,66 Proc. ihres Gewichtes metallisches Blei.

Spiessglanzzinnober.

Erzeugniss. Spiessglanzzinnober, Antimonoxysulfuret $Sb_6S_6O_3$, ein dem Zinnober ähnliches, carminrothes, zartes, sammetartiges Pulver. Es giebt nach Kopp, mit Oel oder Firniss angerieben, den reinsten rothen Farbenton, welcher weder in's Orange, noch in's Rosa oder Carmoisin nuancirt, nur besitzt es stets eine leicht bräunliche Färbung. Der Farbstoff eignet sich am besten als Oelfarbe, sowie zum Lackiren und zum Anstrich. Mit Wasser oder Gummi angerührt, hat er dagegen eine dunkle Farbe und wenig Glanz.

Rohstoff und **Fabrikation.** Der Spiessglanzzinnober wird durch Wechselwirkung concentrirter Lösungen von Antimonchlorid und Natriumhyposulfit bei 30° erhalten. Der anfang entstehende orangegelbe Niederschlag wird allmählich dunkler. — Kopp ersetzte aus öconomischen Rücksichten mit gutem Erfolge das Natrium- durch das Calciumsalz. Durch Rosten des natürlichen Schwefelantimons wird einerseits Antimonoxyd erhalten, welches man in Salzsäure löst, andererseits Schwefeldioxyd, das zur Ueberführung von Sodarückstand in das Hyposulfit verwandt wird.

Weniger verwandte rothe Farbstoffe.

Chromroth s. b. Chromgelb.

Jodzinnober. Erzeugniss. Jodzinnober, Quecksilberjodid HgJ_2 findet seiner schön scharlachrothen Farbe wegen Verwendung in der Miniaturmalerei; er mischt sich sehr gut mit Oel und wider-

steht dem Einflusse des Sonnenlichtes. — **Rohstoff** und **Fabrikation.** 200 g Quecksilber werden mit 254 g Jod unter Anfeuchten mit Alkohol zusammengerieben, oder man fällt eine Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Jodkalium- oder (billiger) einer Eisenjodürlösung.

Kupferoxydul, Cu_2O, wird zum Farben von Glasflüssen gebraucht. Versetzt man eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür mit Kalilauge, so scheidet sich Kupferhydroxyd aus, welches bei Rothgluhhitze in Kupferoxydul übergeht.

Kolkothar, Caput mortuum, Englischroth, mehr oder weniger reines Eisenoxyd, Fe_2O_3, ein rothes Pulver, welches bei der Darstellung von Vitriolöl aus Vitriolstein als Nebenprodukt gewonnen wird. — Darstellung u. s. w. s. Bd. I, 444.

Realgar, rother Arsenik, Arsenikrubin (As_2S_2). Er wird als Malerfarbe, sowie zur Darstellung von Kasten- und Schilderblau (Bleu de pinceau) angewandt, ferner zur Reduktion des Indig (s. Indigküpe). Viele Vorschriften für Kattundruckereien enthalten Realgar. — Darstellung u. s. w. s. Bd. I, 279.

Cassius'scher Goldpurpur, ein purpurrothes Pulver, wahrscheinlich ein inniges mechanisches Gemenge von Gold und Zinnoxyd. Er wird zum Färben von Glasflüssen und in der Porcellanmalerei gebraucht. Durch Hinzufügen von Silbersalzen entsteht ein sehr schönes Carminroth. Man erhält den Farbstoff durch Fällen einer Goldsalzlösung mit einer Mischung von Zinnchlorür und Zinnchlorid. Nach Fuchs versetzt man eine wässrige Lösung von Eisensulfat mit soviel Zinnchlorür, bis die gelbe Farbe in eine hellgrüne übergegangen ist. Ein Theil des Zinnchlorürs wird dabei in Zinnchlorid übergeführt. Mit dieser Mischung fällt man dann eine Goldchloridlösung.

Pink-colour (Nelkenfarbe), eine nach der Darstellung schmutzig roth erscheinende Masse, welche nach dem Schlämmen und nachdem man sie mit etwas Salzsäure behandelt hat, schöner wird. Der Farbstoff dient zur Hervorbringung von prachtvoll blutrothen Farben auf Fayence (unter der Glasur). Ihr hauptsächlich färbender Bestandtheil scheint Chromoxydul zu sein. Man erhält sie (nach Malaguti) dadurch, dass man 100 Theile Thonerde und 5 Theile Kieselsäure innig gemischt, mehrere Stunden lang in lutirten Tiegeln bis zur Rothgluth erhitzt. — Einer Verbindung, entstanden durch Erhitzen von 100 Theilen Zinnsäure mit 2 Theilen Chromoxyd, einem schönen, licht- und luftbeständigen Lila, giebt Malaguti den Namen Minerallack; derselbe kann zum Bedrucken von Buntpapier verwandt werden (Schützenberger, a. a. O.).

Gelbe Farbstoffe.

Chromgelb.

Erzeugniss. Chromgelb, Pariser, Leipziger, Zwickauer, Gothaer, Hamburger, Kölner, Kaiser-, Citronen-, Neugelb: Bleichromat $CrO_2 . O_2Pb$, ein schön gelber

Farbstoff, der in der Malerei, sowie in der Zeugfärberei und im Zeugdrucke zur Fabrikation von Buntpapier, von Tapeten, Siegellack u. s. w. Verwendung findet. Das Chromgelb wird vielfach durch Zusatz von weissen Farbstoffen abgestuft. —

Rohstoff und **Fabrikation.** Man erhält das Chromgelb 1) durch Doppelzersetzung der Lösungen von Kaliumbichromat und einem Bleisalze. 2) durch Digerirung von Bleisulfat (als Nebenprodukt in der Zeugfärberei gewonnen) mit Kaliumbichromatlösung. Im ersten Falle wird zunächst eine Lösung von basischem Bleiacetat dargestellt. Vier terassenförmig übereinander gestellte Bottiche sind mit granulirtem Blei gefüllt. In den obersten giesst man starken Essig, den man dann nach einiger Zeit die folgenden durchfliessen lässt; hierbei geht zunächst noch wenig Blei in Lösung. dasselbe wird aber zur Oxydation angeregt, es bildet sich ein bläulich weisses Häutchen auf dem Blei; sobald diese Erscheinung eingetreten, lässt man den Essig wiederum die Bottiche durchfliessen. Durch häufige Wiederholung dieses Verfahrens wird schliesslich die gewünschte Lösung von basischem Bleiacetat erhalten. Man lässt dieselbe sich klären, neutralisirt mit Essigsäure und nimmt darauf in geeigneten Bottichen mit der nöthigen Menge Kaliumbichromatlösung die Fällung vor. Das Chromgelb wird gewaschen und in Filterpressen filtrirt und gepresst. Da (nach Dullo) das aus Bleiacetat bereitete Chromgelb mit der Zeit stets basisch wird, so würde man, wenn die oeconomischen Rücksichten dies nicht verhinderten, besser Bleinitratlösung zur Fällung verwenden. Theilweise wird der Zweck dadurch erreicht, dass man die Kaliumbichromatlösung etwas vorwalten lässt.

Chromroth.

Erzeugniss. Chromroth, Chromzinnober, österreichischer Zinnober, s. g. basisches Bleichromat, $CrO_2O_2Pb,Pb(OH)_2$, ein rother, namentlich zum Anstreichen neuerdings vielfach verwandter Farbstoff. Die verschiedenen Farbentöne unterscheiden sich durch die Grösse der Kryställchen des Pulvers. Je mehr diese erhalten sind, um so tiefer ist die Farbe.

Rohstoff und **Fabrikation.** Man entzieht dem Chromgelb (neutrales Bleichromat s. o.) die Hälfte der in ihm enthaltenen Chromsäure; dies geschieht im Betriebe dadurch, dass bei der Fällung des Bleichromats (durch Versetzen von Bleiacetat mit Kaliumbichromat) eine entsprechende Menge Natronlauge zugefügt wird. — Durch Erhöhung des Natronzusatzes bezw. Anwendung von Kalkmilch neben dem Alkali

erhält man Farbentöne, die zwischen dem Roth und Gelb stehen (**Chromorange**).

Weniger verwandte gelbe Farbstoffe.

Cadmiumgelb, Jaune brillant; Schwefelcadmium, $Cd\ S$, ein sehr schönes Gelb, etwas heller und weniger in's Orange fallend als das Schwefelarsen. Es ist haltbar am Lichte und an der Luft, durch die Hitze wird es dunkler. Man benutzt es als gelbe Malerfarbe, zum Färben der Toilettseifen (hierzu kommt es mit Oel angerieben „en pâte" in den Handel) und zur Erzeugung von blauem Feuer. — Die Darstellung geschieht durch Fällung einer Kadmiumsulfatlösung mit Natriumsulfid.

Uranhydroxyd, $U_2\ O_3\ 2\ H_2\ O$), ein citronen- bis orangegelbes, an der Luft unveränderliches Pulver, welches wegen seiner Beständigkeit bei hoher Temperatur in der Porcellanmalerei unter der Glasur und zum Färben von Glasflüssen verwandt wird. — Darstellung: Dampft man eine alkoholische Urannitratlösung bei Vermeidung des Siedens ein, so findet bei einer bestimmten Concentration eine lebhafte Reaction statt. Stickstoffdioxyd, Salpetersäureäther, Aldehyd, Kohlendioxyd u. s. w. entweichen und Uranhydroxyd bleibt zurück. — Uranhydroxyd findet sich auch in der **Natur** als Uranocker auf der Pechblende und wird auch in dieser Gestalt zum Färben von Glasflüssen und in der Porzellanmalerei gebraucht.

Urangelb. Erzeugniss. Urangelb. Entweder Uranoxydnatrium oder Natriumuranat, oder Uranoxydkalium oder Kaliumuranat. — **Rohstoff.** Uranpecherz (Uranoxyduloxyd). — **Fabrikation.** Zur Darstellung von Natriumuranat (Verfahren von Patera in Joachimsthal) wird das fein pulverisirte und gesiebte Uranerz mit 14 Proc. gelöschtem Kalke bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Die erhaltene braune Masse übergiesst man mit wenig Wasser, darauf mit concentrirter Schwefelsäure, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist, [25 kg Erz (durchschnittlich 45 Proc. Uranoxyduloxyd enthaltend) erfordern 11 kg concentrirte Schwefelsäure]. Nach längerem Umrühren lässt man absetzen und übersättigt die schon grün gefärbte Flüssigkeit mit Natriumcarbonat. Die goldgelbe Lösung des Urannatriumcarbonats wird mit Schwefelsäure neutralisirt und zum Kochen erhitzt, das Urangelb scheidet sich dann als schwerer, gelber Niederschlag ab.

Neapelgelb. Erzeugniss. Neapelgelb, Neapolitanische Erde, Jaune brillant [auch ein Gemisch von Kremserweiss und Kadmiumgelb führt diesen Namen]. Bleiantimoniat $Sb_2O_5\ OPb$ (wahrscheinlich zuerst in Italien dargestellt) eine schöne und ächte, orangegelbe, vom Chromgelb aber übertroffene Farbe; ihrer Aechtheit wegen wird sie in der Oel- und Porcellanmalerei angewandt. — **Rohstoff** und **Fabrikation.** Ein Gemisch von 6 Theilen Bleiweiss, 1 Theil unlöslichen Kaliumantimoniat, $\frac{1}{2}$ Theil Ammonchlorid und $\frac{1}{4}$ Theil Alaun werden 3 Stunden lang bis zur Rothgluth erhitzt. Bei der doppelten Menge des Antimonsalzes und Ammoniumchlorids fällt die Farbe noch schöner aus. — Nach dem

Brunner'schen Verfahren bringt man eine innige Mischung von 1 Theil Brechweinstein, 2 Theilen Bleinitrat und 4 Theilen getrocknetem Kochsalz bei mässiger Rothgluth in Fluss. Nach dem Erkalten wird die obere Kochsalzschicht von der unteren, das Neapelgelb enthaltenden, getrennt; die letztere pulverisirt man und befreit sie durch Auswaschen vom anhangenden Natriumchlorid.

Kasseler Gelb. Erzeugniss. Mineralgelb, Mineral-, Montpellier-, Pariser-, Veroneser-, Chemisch-, Turner's Gelb, Bleioxychlorid, basisches Bleichlorid $3 PbO, PbCl_2$; ein schön goldgelbes Pulver von blattrig-krystallinischem Bruch, es findet in der Malerei Verwendung. — **Rohstoff** und **Fabrikation.** Ein Gemenge von 10 Theilen reinem Bleioxyd oder von Mennige und von einem Theil Ammonchlorid wird zusammengeschmolzen. — Turner's Mineralgelb erhalt man durch Digestion von Massikot mit einem halben Theile Natriumchlorid. Das dabei aufschwellende Gemenge verwandelt sich in ein gelbes Pulver; es entsteht basisches Bleichlorid und Natriumhydroxyd. Die Masse wird decantirt, ausgewaschen, getrocknet und gegluht.

Antimongelb. Erzeugniss. Antimongelb, schön und ächt, besteht aus einer innigen Mischung von Bleiantimoniat und den Oxychloriden von Blei und Wismuth. — **Rohstoff und Fabrikation.** 30 Theile Wismuth, 240 Theile Antimonsulfid und 640 Theile Kaliumnitrat werden, bis sich keine rothen Dampfe mehr entwickeln, geschmolzen. Man laugt die Schmelze mit Wasser aus und verreibt den aus Wismuthantimoniat bestehenden Ruckstand mit 8 Theilen Ammonchlorid und 128 Theilen Bleiglatte und schmilzt ihn.

Zinkgelb. Erzeugniss. Zinkgelb, neutrales Zinkchromat, $CrO_2 . O_2Zn$ und basisches Zinkchromat, $CrO_2 . O_2Zn, Zn(OH)_2$, es wird in ammoniakalischer Lösung in der Kattundruckerei verwandt. — **Rohstoff und Fabrikation.** Eine kochende Losung von reinem Zinksulfat soll (?) mit Kaliumchromat gefallt, der Niederschlag ausgewaschen, gepresst u. s. w. werden.

Gelbes Ultramarin, Gelbin, Bariumchromat wird in der Malerei (selten) angewandt und durch Fallung einer Lösung von eisenfreiem Bariumchlorid durch eine solche von Kalium- oder Natriumchromat erhalten.

Auripigment, Operment, Königs-, Persisch-, Chinesisch-, Spanisch-Gelb. Arsentrisulfur As_2S_3 s. Bd. I, 280.

Kobaltgelb, Fischers Salz, salpetrigsaures Kobaltkalium. Wird seiner Bestandigkeit wegen in der Oel- und Aquarellmalerei verwandt und nur im kleinen dargestellt.

Musivgold, Schwefelzinn, SnS_2, zarte, goldgelbe oder braunlichgelbe, metallglanzende Schuppen. Es wurde namentlich früher zum unechten Vergolden (von Holz, Gyps, Papiermaché, Pappe, Metall u. s. w.) auch im Zeugdruck verwandt, ist jetzt aber meist durch die schönen Broncefarben verdrangt. Darstellung: Erhitzen eines Gemisches von 12 Theilen Zinnfeilspahnen, 3 bis 6 Theilen Quecksilber, 7 Theilen Schwefel und 3 bis 6 Theilen Salmiak. Zuerst entweicht Ammonchlorid, dann Quecksilbersulfid (Zinnober), wahrend das Musivgold auf dem Boden des Gefasses zurückbleibt; die obere Schicht ist die bessere.

Grüne und blaue mineralische Farbstoffe.

Allgemeines.

Der Umstand, dass vielfach grüne und blaue Farbstoffe in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich sind (z. B. die Kupferfarben) und oft in einander verwandelt werden können, macht eine Nebeneinanderstellung derselben wünschenswerth. — Die Hauptvertreter dieser Gruppe sind das Ultramarin, die Kupfer-, Cobalt-, Eisen- (Berliner Blau) und Chromfarben. — Grüne Farbstoffe werden häufig auch durch Vermischen von blauen und gelben hergestellt, so z. B. der Grüne Zinnober (Oelgrün, Chromgrün, Neapelgrün, Laubgrün); derselbe besteht aus einem wechselnden Gemenge von Berlinerblau und Chromgelb.

Ultramarin.*)

Allgemeines. Geschichtliches. Ultramarin wurde früher nur sparsam aus dem seltenen Lazursteine (Lapis Lazuli) bereitet. Die künstliche Darstellung glückte zuerst Gmelin (1822). Die erste Fabrik wurde in Frankreich von Guimet (1826—1829), die erste in Deutschland 1836 in Wermelskirchen (Dr. Leverkus), die zweite 1838 in Nürnberg (J. Zeltner, Heyne & Leykauf) errichtet. Die Fabrikation ist so vorgeschritten, dass das künstliche Ultramarin nicht nur das natürliche, sondern auch viele andere blaue Farbstoffe, z. B. Smalte, Berliner Blau u. s. w. aus dem Felde geschlagen hat. Als Schattenseite des Ultramarin ist bislang noch der geringe Grad von Widerstandsfähigkeit gegen Säuren bezeichnet. [Diese kommt, da das Ultramarin von Luft, Licht, Kalk u. s. w. nicht angegriffen wird, eigentlich nur bei der Papierfabrikation in Betracht, ist aber auch hier durch das s. g. alaunfeste Ultramarin beseitigt.] — **Statistisches.** Die Gesammtproduktion betrug 1872 8585 t zu 9582000 ℳ, davon lieferte Deutschland in 23 Fabriken mit 1508 Arbeitern und 1200 Pferdekräften 6579308 t; Frankreich in 6 Fabriken mit 226 Arbeitern und 355 Pferdekräften 1156 t; Belgien in 1 Fabrik mit 110 Arbeitern und 108 Pferdekräften 450 t; Oesterreich in 2 Fabriken mit 85 Arbeitern und 55 Pferdekräften 400 t. Deutschland exportirt viermal soviel als alle andern Länder zusammengenommen, einzelne Fabriken führen $^{2}/_{3}$—$^{3}/_{4}$ ihrer Gesammtproduktion aus. Die Zahl der Fabriken hat sich in Deutschland seit 1862 um 7, in Oesterreich um 1 vermehrt, ist in Belgien und Frankreich unverändert geblieben. Die Produktion hat sich (wesentlich in Deutschland) im Verhältniss von 100 : 240 erhöht, die Arbeiterzahl und die Betriebskraft sind verdoppelt. Durchschnittlicher Verkaufspreis (der übrigens

*) Die neuesten Mittheilungen ausf. in R. Hoffmann's Aufsatz in Hofmann's Ber. üb. d. Entw. u. s. w. — Verf. ist Hrn. Dr. R. Hoffmann für gef. Ertheilung von Auskunft verpflichtet.

durch mehr oder weniger weitgetriebene mechanische Verarbeitung und demnach Herstellung von feineren oder weniger feinen Sorten sehr schwankt) für die Tonne 1116 ℳ. [Preisabschlag in den letzten 10 Jahren etwa 10 Proc. trotz des erheblichen Aufschlags von Rohstoff und Arbeitslohn.]

Erzeugniss. Hauptprodukt. Blaues und grünes, in neuerer Zeit violettes und rothes Ultramarin. Von diesen besitzt bislang das blaue die grösste und allgemeinste Bedeutung. [Rothes ist noch kaum im Handel, wird aber jedenfalls wichtiger werden als das violette.] Zusammensetzung s. Tabelle S. 496.

Alle Ultramarinverbindungen sind sehr hygroskopisch. Lufttrockene Proben enthalten bis zu 5 Proc. Feuchtigkeit. — Ultramarin ist nicht giftig.

1) *Blaues Ultramarin*, Lasurblau, Azurblau, Outremer. Dasselbe ist ausgezeichnet durch Schönheit der Farbe und Beständigkeit am Licht. Es wird in verschiedenen Farbenschattirungen dargestellt: a) mit reinblauem Feuer, b) mit rothem Feuer, c) mit grünblauem Feuer. Die Unterschiede dieser Sorten sind bedingt durch Verschiedenheit der Fabrikation bezw. der Zusammensetzung. Als Hauptsorten des blauen Ultramarins pflegt man zu unterscheiden zwischen: a) Kieselarmem Ultramarin, von hellem, rein blauem Farbenton, leicht zersetzlich durch Alaunlösung, und zwischen b) kieselreichem „alaunfestem," „säurefestem," von röthlichem Farbenton; dasselbe ist nicht zersetzlich durch verdünnte Alaunlösung und durch sauer reagirende Salze (wichtig für die Papierfabrikation), wohl aber durch Säuren. Zusammensetzung s. Tabelle S. 496. — Das blaue Ultramarin wird mit Blanc fixe und ähnlichen Stoffen zur Aenderung der Nuance und zur Verfälschung versetzt.

Die Art der Verbindung der Atome im Ultramarin ist noch nicht mit Sicherheit erkannt.*) Die zahlreichen, auf-

*) Reinh. Hoffmann nimmt neuerdings an, dass das weisse Ultramarin eine Verbindung von Natriumaluminiumsilicat sei, in welchem ein Theil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist; er geht bei der Entwicklung der Formeln von einem dem Kaolin entsprechenden Silicate aus: Silicat: $H_4Al_2Si_2O_9$ oder $H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$; weisses Ultramarin: $Na_4Al_2Si_2O_7S$ oder $Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S$. — Der Uebergang des weissen Ultramarins in blaues findet nach R. in ähnlicher Weise statt, wie der des Na_2S in ein Polysulfid: $4(Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S) - Na_6 = 4\,Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S_4$, so dass der Uebergang bei Ausschluss aller nebenher laufenden Zersetzungen nur auf einem

No.	100 Gewichtstheile Ultramarin enthalten: (auf wasserfreie Substanz berechnet)	Sogenannten Thonrückstand	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	S
	Kieselarme.						
	Aus der Fabrikation von R. Hofmann:						
1.	Weisses Ultramarin .	0,71	35,00	30,10	28,00		6,25
2.	Zu 1 gehöriges Blau .	1,21	37,49	31,75	23,77		6,69
3.	Grünes Ultramarin .	1,94	38,52	28,94	1,32	21,36	8,30
4.	" " .	2,77	37,40	29,01	23,74		8,27
5.	Blau aus 3	2,11	37,77	29,54	1,38	21,61	7,87
6.	" " 4	2,27	37,85	28,90	22,80		8,00
7.	Blau, Durchschnitt der Fabrikation . . .	2,36	37,90	29,30	22,60		7,86
8.	Blau, reinstes der Fabrikation	1,87	38,55	29,89	1,21	21,89	8,27
	Kieselreiche.						
9.	Grünblau, bei Luftabschluss eigens im Laboratorium dargestellt	2,00	37,40	25,60	23,40		12,00
10.	Blau, Durchschnitt der Fabrikation v. R. Hoffmann	7,64	34,86	24,06	1,01	19,58	13,25
11.	Blau, reinstes der Fabrikation von R. Hoffmann (Tiegelbrand)	3,61	40,77	23,74	0,83	19,54	13,58
12.	Blau, reinstes von W. Büchner (Muffelbrand) . . .	4,81	39,61	23,95	1,04	19,15	13,10
13.	Violett von der Nürnberger Ultramarinfabrik . . .	3,50	41,30	24,30	17,40		14,80
14.	Roth von W. Büchner, erste Probe	8,20	35,60	22,80	16,80		14,40

Austritt von Natrium beruhe. Obige Formel gilt für die kieselarmen Ultramarine. Die kieselreichen leiten sich von einem Silicat $H_6Al_2Si_3O_{12}$ ab; darnach ist weisses Ultramarin: $Na_6Al_2Si_3O_{10}S_2$ oder $Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2\,Na_2O$. Dieses weisse Ultramarin ist bis jetzt unbekannt. Der Uebergang desselben in blaues beruht ebenfalls schliesslich in einer Entziehung von Natrium: $2\,(Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2\,Na_2S) - Na_6 = 2\,Na_2Al_2Si_3O_{10} + Na_2S_4$. — Das rothe Ultramarin würde entstehen, indem aus 5 Mol. des blauen 2 Na austreten: $5\,(2\,Na_2Al_2Si_3O_{10} + Na_2S_4) - Na_2 = 2\,(5\,Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2\,Na_2S_4)$. Das gelbe Ultramarin würde sich bilden, indem ein Schwefelatom austritt und dafür vier Sauerstoffatome eintreten: $(2\,Na_2Al_2Si_3O_{10} + Na_2S_4) - S + 4\,O = 2\,Na_2Al_2Si_3O_{10} + Na_2S_3O_4$.

gestellten Ansichten entbehren zu sehr der wissenschaftlichen Grundlage, um hier wiedergegeben zu werden. Der Verein deutscher Ultramarinfabrikanten hat erfolglos einen Preis von 1000 *M* für die beste Arbeit über die chemische Constitution des Ultramarins ausgesetzt. Uebereinstimmung in der Auffassung des Ultramarins herrscht nur darin, dass Kieselsäure, Aluminium, Natrium und Schwefel zur Ultramarinbildung unentbehrlich sind. Das Natrium ist (unter Aenderung der Farbe des Ultramarin) durch andere Metalle (Kalium, Lithium, Silber) vertretbar (Heumann). — Stein schreibt die färbende Wirkung dem Aluminiumsulfid zu. Dieses sei an sich schwarz, aber in molekularer Vertheilung auf weissem Grunde von Natriumsilikat, welches dasselbe umhüllt und vor Oxydation schützt, errege es, der Göthe'schen Farbenlehre entsprechend aus demselben Grunde die Empfindung von blau wie z. B. Milch mit feinem Lampenruss bestäubt, oder wie weisses Papier hinter einer weisslich trüben Glasscheibe. — Reinh. Hoffmann hat dadurch der Erkennung der Constitution wesentlich vorgearbeitet, dass er die analytische Bestimmung des Schwefels und zwar in den verschiedenen Verbindungsformen, in welchen derselbe im Ultramarin der Fabrikation vorhanden ist, ermöglichte: Bei der Zersetzung des Ultramarins durch Sauren wird Schwefel a) in Form von Schwefelwasserstoff („a" genannt), b) als freier Schwefel („b" genannt), c) als Schwefelsäure („c" genannt), d) als unterschweflige Säure („d" genannt), e) als Schwefeldioxyd („e" genannt) abgeschieden. Der Schwefel „a" zeigt jedenfalls ein einfaches oder mehrfaches Schwefelmetall an, der Schwefel „b" eine Polysulfide. Die analytische Bestimmung des Schwefels in diesen verschiedenen Formen nebeneinander (auf welche im einzelnen einzugehen die Grenzen dieses Buches überschreiten würde) beruht auf den 3 Reaktionen a) $H_2S + J_2 = S + 2HJ$, b) $2SO_2.SH.OH + J_2 = S_4O_6H_2 + 2HJ$, c) $SO_2.H.OH + H_2O + J_2 = SO_2(OH)_2 + 2HJ$. — Die Vertheilung des Schwefels im kieselreichen und im kieselarmen Ultramarin zeigt die folgende Tabelle (S. 498).

Ein analytischer Vergleich zwischen kieselreichem und kieselarmem Ultramarin ergiebt folgendes: I. Die Zusammensetzung beider Klassen von Ultramarinblau erscheint als eine constante. II. Das Verhaltniss zwischen Thonerde und Kieselerde ist bei den röthlichen Sorten 1:1,70, bei den reinblauen 1:1,28. III. Der Schwefelgehalt der röthlichblauen Sorten ist um etwas mehr als die Halfte hoher als bei den reinblauen. IV. Der sogenannte Thonruckstand bei der Zersetzung mit Sauren wechselt innerhalb ziemlich weiter Grenzen und beträgt bei den reinblauen Sorten kaum halb so viel als bei den röthlichen. V. Aehnlich verhalt sich der „c" Schwefel, für dessen Auftreten gar keine Regel zu erkennen

Vertheilung des Schwefels in den Ultramarinsorten.

No.		100 Gewichtstheile Ultramarin enthalten:	Schwefel a.	b.	c.	d.	e.
1.*)	kieselarme	weisses	4,00	2,00	0,00	0,00	0,00
4.	kieselarme	grünes	3,82	3,70	0,10	0,00	0,46
6.	kieselarme	blaues	1,51	4,62	0,48	0,74	0,55
9.	kieselreiche	grünblaues	4,36	7,44	0,00	0,00	0,00
12.	kieselreiche	blaues	3,30	8,40	0,17	0,42	0,53
13.	kieselreiche	violettes	2,49	9,01	0,40	0,98	1,70
14.	kieselreiche	rothes	2,00	8,20	0,70	1,40	0,70

ist. VI. Der Schwefelgehalt beider Gruppen von Ultramarinen steht in einer gewissen Beziehung zu dem Verhältnisse zwischen Silicium und Aluminium in demselben. Beim reinblauen ist $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 1,28$, der Schwefelgehalt beträgt 8 Proc., bei den röthlichblauen ist $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 1,75$ bei 14 Proc. Schwefel. — Die von C. Grunzweig und R. Hoffmann unter dem Mikroskope entdeckten Ultramarinkrystalle sind von Büchner angezweifelt und als Quarzkrystallchen u. s. w. angesehen worden; Grunzweig und Hoffmann bezeichnen aber diese Behauptung als irrig und berufen sich auf die Untersuchung der Krystalle durch Vogelsang und Knapp. Auch von verschiedenen anderen Seiten wird die Bildung wirklicher Ultramarinkrystalle aufrecht erhalten (Ztsch. f. d. chem. Grossgewebe I, 179). — Von Scheffer beobachtetes „rothes" und „gelbes" Ultramarin und von ihm einer „unterdrückten" Ultramarinbildung zugeschriebenen Produkte sind nach Büchner Zersetzungsprodukte des Ultramarin bei hoherer Temperatur. Er hat beide beim Erhitzen von Ultramarin im Sauerstoffstrome vor der völligen Zersetzung, also vor dem Weiss- und Grauwerden beobachtet.

Verhalten des blauen Ultramarins gegen zersetzende Stoffe. Aetznatronlösung von mittlerer Concentration verändert Ultramarin nicht. Durch kochende Alaunlösung werden die grünlichen und reinblauen Ultramarinsorten sehr rasch, die röthlichblauen erst nach einiger Zeit zersetzt, die violetten und rothen widerstehen noch länger. Bei kurzem Glühen wird blaues Ultramarin nur trübe, bei lange fortgesetztem wird es unter vollständiger Oxydation der Schwefelverbindungen zu einer weissen Masse zersetzt.

Verwendung. Ultramarin ist nächst Indig der meist verwandte blaue Farbstoff. Er wird zum Malen und Tünchen

*) Die Zahlen entsprechen den Nummern der Tabelle auf S. 496.

von Kalkwänden, zum Bemalen von Gyps-, Cement- und Stuccaturarbeit, zum Färben und Bedrucken nicht nur von Papier (Buntpapier), Tapeten u. dgl., sondern auch von Zeug, Kattun, Seide, Leinwand verwandt. Dabei ist stets ein Bindemittel erforderlich; man benutzt als solches in der Zeugdruckerei Albumin, beim Anstrich und Bedrucken von Papier Leim. — Sehr ausgedehnt ist die Benutzung zum s. g. Blauen, d. h. zur Hervorbringung eines rein weissen Tones auf solchen Stoffen wie Leinwand (Wäsche), Papier, Stärke, Zucker, Stearin, Paraffin, welche einen gelblichen Schimmer haben, der durch das Blau zu Weiss ergänzt wird. Die Verwendung zum Bleichen des Zuckers ist nicht bedenklich, weil dazu nur 0,0025 Proc. vom Zucker erforderlich sind. Zum Blauen der Wäsche kommt das Ultramarin, mit Gummi arabicum, bei gewöhnlichen Sorten mit Mehl zu Kugeln geformt, in den Handel. [Allein die Fabrik Marienberg setzte 1872 40 Mill. Stück (Bedarf von 200 000 Familien) ab.]

2) *Grünes Ultramarin.* Zusammensetzung s. Tabelle S. 496. Es wird durch Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt, auch durch kochende Alaunlösung zerstört. Natronlauge ist ohne Einwirkung. Beim Glühen unter Luftzutritt verhält sich das grüne Ultramarin wie das blaue. Es wird wenig verwendet, weil Mischungen aus blauem Ultramarin weit gelbfeuriger und farbkräftiger und Kupferfarben und Chromgrün ebenfalls schöner und vortheilhafter in der Verwendung sind.

3) *Violettes Ultramarin*, von J. Zeltner als „hydroxylirtes" Ultramarin bezeichnet, wurde zuerst 1873 in Wien ausgestellt. Es war schon lange Zeit vorher den Fabrikanten bekannt, aber nicht weiter beachtet. Zusammensetzung s. Tabelle S. 496. Dieselbe ähnelt sehr der des kieselreichen blauen Ultramarins. — Das violette Ultramarin giebt mit Salzsäure dieselben Zersetzungsproducte wie das blaue, aber in andern relativem Verhältnisse. Es ist nicht giftig.

4) *Rothes Ultramarin* ist intensiv rosa-roth gefärbt. Es wurde erst in neuester Zeit in den Handel gebracht, dürfte aber bald von grösserer Bedeutung werden, obgleich seine Nüance, ähnlich der des violetten, weniger feurig als die des blauen Ultramarins ist.

Ultramarinverbindungen ohne Bedeutung als

Farbstoff. 5) Gelbes Ultramarin. Umsetzungsproduct des rothen, enthält weniger Natrium als dieses und giebt bei Zersetzung mit Säuren nur (gefällten) Schwefel und Schwefelsäure. 6) Weisses Ultramarin ist ein Fabrikationszwischenprodukt bei der Darstellung des kieselarmen Ultramarins. Es wird an der Luft grün und beim Erhitzen blau. Im letzteren Falle verliert das Ultramarin Natrium.

Nebenerzeugniss. 1) Binatriumsulfat (25—30 Proc. vom fabricirten Ultramarin). Es wird von vielen Fabriken noch verloren gegeben. 2) Schwefeldioxyd, von allen seither verloren gegeben.

Rohstoff. 1) Aluminiumsilikat (Thon), 2) geeignete Natriumverbindungen, 3) Schwefel, 4) Kohlenstoff, zum kieselreichen Ultramarin ausserdem 5) Kieselsäure, alle Materialien müssen sehr rein sein.

Aluminiumsilikat wird meist in Gestalt von Kaolin, (möglichst der Formel $Si_2O_7Al_2$ entsprechend) angewandt. Mehr als 1 Proc. Eisenoxyd im Thone ist schädlich. Je dichter der Thon, um so grösser ist die Wiederstandsfähigkeit des daraus fabricirten Ultramarins. — Natriumverbindungen werden in Gestalt von Sulfat, Soda, Natriumsulfid, neuerdings auch von Aetznatron benutzt. Das Sulfat muss calcinirt, frei von freier Säure, von Eisen- und Bleisulfat, die Soda muss hochgradig sein. Soda giebt in der Regel ein dunkleres, Glaubersalz ein helleres Ultramarin, hierbei ist indessen die Menge der zugesetzten Kieselerde und des verwandten Schwefels von Einfluss. 100 Th. Soda vertreten 80 Th. Glaubersalz, 60 Th. Natriumsulfid, 100 Th. Natriumsulfat. — Schwefel wird als Stangenschwefel oder in Gestalt von Natriumsulfat oder -sulfid, Kohlenstoff in Form von weicher Holzkohle, seltener von aschenarmer, backender Steinkohle, vielfach in Gestalt von Colophonium (Schwarzpech) und Theerasphalt verwandt. — Kieselerde wendet man in Form von kieselreichen Thonsorten oder als nassgemahlenen Quarzsand, als Kieselguhr oder, besonders in neuerer Zeit, als Infusorienerde an. — — Zum Mischen und Strecken ordinärer Verkaufssorten von möglichst niedrigem Preis wird sandfreier, geschlämmter Thon, Gyps, Schwerspath, Blanc fixe, Mehl (zu den Waschkugeln) benutzt.

Fabrikation. Uebersicht. *Allgemeines.* Die Rohstoffe werden in den Zustand staubfeiner Zerkleinerung übergeführt und höchst innig gemischt. Mit der Menge der zugesetzten Kieselsäure nimmt der röthliche Farbenton und die Wiederstandsfähigkeit gegen Alaun zu.

Kieselarmes Ultramarinblau. Das Gemisch von etwa 100 Th. Porcellanthon (wasserfrei), 83—100 Th. calcinirtem Glaubersalz, 17 Th. Kohle, oder 100 Th. Porcellanthon (was-

serfrei). 41 Th. calcinirtem Glaubersalz, 41 Th. calcinirter Soda, 17 Th. Kohle, 13 Thl. Schwefel erhitzt man bei möglichstem Abschlusse der Luft auf Hellroth- bis zu anfangender Weissgluth (Rohbrennen). Dabei entsteht ein grünes Sinterprodukt. Durch eine nun folgende, etwas schwächere Erhitzung dieses letztern bei Zutritt von Luft (Röstung), oder unter Zusatz von Schwefel entsteht das blaue Ultramarin (Feinbrennen). Dabei bildet sich zunächst Natriumsulfid, welches darauf durch atmosphärischen Sauerstoff in Natriumsulfat übergeht. Gleichzeitig tritt Sauerstoff ein und bewirkt wahrscheinlich eine andere Bindungsweise des Schwefels. — Man wascht das Sulfat aus dem fertigen Produkte des Feinbrennens aus und gewinnt es mitunter durch Concentriren und Krystallisirenlassen der Lauge. — Durch Mahlen und Schlämmen wird das Ultramarin in die verschiedenen Gattungen aussortirt und dann getrocknet. Zu den ordinären Verkaufssorten werden dem Ultramarin die obengenannten meisten Stoffe nass oder nach dem Trocknen zugesetzt. Der Werth des Ultramarins wird hierdurch immer entsprechend vermindert, was man im gewöhnlichen Handel aber nicht genug berücksichtigt.

Kieselreiches blaues Ultramarin wird aus denselben Rohstoffen hergestellt. Man nimmt nur kieselreichere Thonsorten oder setzt Kieselsäure (5 Proc. vom Kaolin) in Gestalt von nassgemahlenem Quarzsande oder von Infusorienerde zu, verwendet meist Soda, die nur zum Theil durch Sulfat ersetzt werden kann, ferner Schwefel und Colophonium (keine Kohle). Die Vollendung wird in einem Abschnitte (gleich beim Rohbrennen) vollzogen. Die Fabrikation ist schwieriger, weil die kieselreichen Gemische Neigung haben im Ofen zu sintern.

Grünes Ultramarin erhält man in verschiedenen Sorten durch Aussortiren (Mahlen, Schlämmen u. s. w.) des bei der Darstellung von kieselarmem Ultramarin beim Rohbrennen erhaltenen Produktes. — *Rothes und gelbes Ultramarin* entstehen bei der Darstellung von kieselreichem, blauem Ultramarin, wenn die Glühoperation vorzeitig unterbrochen wird. — *Weisses* bildet sich beim Rohbrennen des kieselarmen regelmässig vor Entstehung des grünen. — *Violettes* entsteht (nach R. Hoffmanns Mittheilung a. a. O.) aus fertigem blauen Ultramarin durch Einwirkung chemischer Agentien, welche demselben bei erhöhter Temperatur Natrium zu entziehen im Stande sind. Von J. Zeltner wird das Präparat als „hydroxylirtes" Ultramarin bezeichnet und es wird angegeben, dass auch andere, selbst organische Atomgruppen durch ganz glatte Reaktionen an die Stelle von Natrium in das blaue Ultramarin eingeführt werden seien und dass dadurch violette Verbindungen von verschiedener Nuance und von grösserem Feuer erhalten werden könnten.

Den Brennprocess fasst Reinh. Hoffmann*) folgendermassen auf. Wenn das in den Materialien entweder schon fertig gebildete oder seinen Bestandtheilen nach enthaltene Thonerdesilikat bis zum beginnenden Sintern erhitzt wird, so nimmt es von den bei derselben Temperatur schon völlig geschmolzenen Schwefelverbindungen des Natriums nach festen atomistischen Verhältnissen so viel auf, als zur Zusammensetzung eines bestimmten chemischen Individuums „Ultramarin“ gehört und dieses hält den Ueberschuss des Natriumpolysulfid mechanisch aufgesaugt zurück. Ob der in's Ultramarin aufgenommene Schwefel in engerer Verbindung mit dem Natrium bleibt, oder ob ein Austausch mit den andern Elementen erfolgt und welche Rolle das in der Masse enthaltene Reduktionsmittel dabei spielt, ist noch unerforscht. — Wird von nun an jede Lufteinwirkung abgehalten, so erhält man nach dem Abkühlen in der kieselarmen Reihe das weisse Ultramarin, in der kieselreichen ein analoges Produkt von grünblauer Farbe, beide von überschüssigem Natriumpolysulfid durchdrungen, welches durch Wasser entfernt werden kann. Im gewöhnlichen Fabrikationsverfahren findet aber während des lange Zeit andauernden Abkühlens eine langsame Oxydation statt, welche in der kieselarmen Reihe bis zur Bildung des grünen, in der kieselreichen bis zu mehr oder weniger vollendetem blauem Ultramarin führt. Hierbei wird das überschüssige und nur mechanisch beigemischte Natriumpolysulfid zu Sulfat oxydirt und die Bindungsweise des Schwefels im Ultramarin verändert. Wird das beim Brennen als technisch vollendetes Produkt erhaltene Ultramarin, einerlei, ob es weisses, grünes oder blaues Ultramarin aus einer der beiden Reihen ist, aufs Neue mit einem Ueberschusse von Schwefelverbindungen des Natriums geglüht, so wird immer ein Produkt von denselben Eigenschaften und von derselben Zusammensetzung wie beim ersten Glühen erhalten, wenn nur die übrigen Bedingungen beim wiederholten Glühen wieder dieselben waren wie beim ersten. Nur wenn die Ultramarinbildung bei einem ersten Glühen wegen ungenügender Temperatur, oder wegen Mangel an Schwefelverbindungen des Natriums ungenügend erfolgt war, das Produkt also aus einer Mischung von Ultramarin und Thonerdesilikaten bestand, so kann bei einer Wiederholung auf's Neue Natrium und Schwefel gebunden werden. Das dann erhaltene Produkt hat aber auch wieder die Eigenschaften und die Zusammensetzung des beim ersten, normal durchgeführten, Glühen sogleich entstehenden guten Ultramarins. Endlich kann auch das Verhältniss zwischen dem Thonerdesilikate einerseits und den Schwefelnatrium gebenden Bestandtheilen andererseits in der zum Glühen kommenden Masse innerhalb gewisser Grenzen wechseln und doch wird bei sonst richtig geführter Operation Ultramarin von gleichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung erhalten.

Beurtheilung des Verfahrens. Als **Fortschritt in der Fabrikation in den letzten 10 Jahren** führt R. Hoffmann (a. a. O.) an: 1) die zur Vollkommenheit aus-

*) „Ueber Ultramarin.“ (Frankfurt a. M. 1873).

gebildete, kostenlose Umarbeitung der bei dem Glühprocesse in grösserer oder kleinerer Menge immer auftretenden Abfälle zu Produkt erster Qualität; 2) die Wiedergewinnung und Wiederverwendung von dem im rohen Ultramarin enthaltenen Natriumsulfat durch ein rationelles Auslaugeverfahren; 3) die Verwendung von Kieselguhr (Infusorienerde) als Zusatz zu reinem Thon bei Darstellung von alaunbeständigen Ultramarinsorten an Stelle der früher verwendeten krystallisirten Kieselerde; 4) die Umgestaltung des mechanischen Betriebs der Fabrikation, insbesondere die Einführung von neuen Nassmühlconstruktionen und Dampftrockenapparaten. — Als Schwäche der Fabrikation bezeichnet Hoffmann den Umstand, dass der Aufwand für Natriumsalze und Schwefel noch ausser allem Verhältnisse zu der bei der Ultramarinbildung wirklich verbrauchten Menge dieser Materialien stehe. Während für 100 Gewichtstheile Ultramarin nur ungefähr 34 Gewichtstheile Natriumcarbonat und höchstens 15 Gewichtstheile Schwefel wirklich verbraucht werden, müssen dazu in der Fabrikation bis zu 60 Gewichtstheile Soda und ebensoviel Schwefel verwendet werden. Der Schwefel verdampft zum grössten Theile in den Oefen, verbrennt zu Schwefeldioxyd und geht verloren, der Ueberschuss von Soda bleibt zwar der Hauptmenge nach als Natriumsulfat dem Rohultramarin beigemengt, wird aber nur von wenigen Fabriken wieder gewonnen; ein kleinerer Theil der Sodasalze mag auch durch Verdampfen in den Oefen verloren gehen. Diese Uebelstände des Verfahrens sind hauptsächlich auf die praktische Unmöglichkeit zurückzuführen, luftdichte Glühgefässe von sonst geforderter Beschaffenheit herzustellen.

Ausführung. *Allgemeines.* Man hat in der Ausführung durch verbesserte Einrichtungen (Dampfanlagen, Mahlwerke, Trockeneinrichtungen) solche Fortschritte gemacht, dass die schlechteren durch Fehler im Betriebe entstandenen Ultramarin-Sorten gar nicht mehr oder nur noch in sehr kleiner Menge erhalten werden. Dadurch ist der Preiserhöhung für Rohstoff und Arbeitslohn ein wirksames Gegengewicht geboten.

Das Verfahren im Einzelnen)*. Die erforderliche, staubfeine Zerkleinerung der Rohstoffe wird durch Poch- und Quetschwerke, Pulver- (Kugel-), Granit, Sandstein-Mühlen, s. g. nasse Mühlen und französische Mahlgänge und Siebwerke erreicht. Man schreckt

*) Die folgenden Mittheilungen rühren nicht von Hrn. Dr. Reinh. Hoffmann her.

die sehr harten Rohstoffe z. B. den Thon vor dem Zerkleinern ab, um ihn mürbe zu machen. Er wird zur Reinigung stets geschlämmt. — Das innige **Mischen** erreicht man durch wiederholtes Umschaufeln, Sieben, Schlämmen. Der **Glühprocess** wird bei der Herstellung von kieselarmem Ultramarin meist in Tiegelöfen, bei der von kieselreichem meist in Muffelöfen vollzogen. — Bei der Darstellung von *kieselarmem Ultramarin* stampft man das Gemisch zum **Rohbrennen** in Chamottetiegel (ungefähr 0,3 m hoch, 0,6 m weit) ein, und erhitzt die letzteren 7—12 St. lang in einem muffelartiggeformten Ofen bis zur anfangenden Weissgluth. — Das grüne Sinterprodukt wird zur Darstellung von *Ultramaringrün* gewaschen, feingemahlen und geschlämmt (sortirt). — Zur Darstellung von *Ultramarinblau* (**Feinbrennen**) erhitzt man das grüne Rohprodukt meist unter Zusatz von Schwefel entweder in kleinen, ungefähr 12 kg fassenden Röhren (Retorten), welche horizontal in einen Ofen eingelegt sind, und erzielt Gleichmässigkeit der Erhitzung durch Bewegung einer in den Cylindern befindlichen Flügelwelle; oder das grüne Ultramarin wird in dünner Lage auf der Sohle einer Muffel- oder eines anderen Gefäss- oder Herd-Ofens, in dem die Feuerluft das Material nicht berühren kann, ausgebreitet und dort bei Rothgluth so lange der Einwirkung des hineingeworfenen Schwefels und der Luft ausgesetzt, bis eine Probe die Beendigung des Vorganges anzeigt. Mitunter führt man das s. g. Fein- oder Blaubrennen nicht auf einmal zu Ende, sondern langt zwischendurch schon einmal aus, und zerreibt und siebt das Material zur Erzielung einer innigeren Mischung und intensiveren Farbe. — Das **Mahlen** und „Präpariren" des fertigen Produkts geschieht (wie das des grünen Ultramarins), in granitenen Präparirmühlen. Man presst es endlich in Hanfsäcke und trocknet es. — *Kieselreiches Ultramarin* wird auf der Sohle eines Flammofens oder in einer Muffel gebrannt; während des Erkaltens findet der Röstprocess, d. h. der Uebergang des Grüns in Blau statt. Die mechanische Vollendung gleicht ganz der bei den anderen Sorten. — Soll das beim Auswaschen in Lösung gegangene **Sulfat gewonnen werden**, so dampft man die Lauge ein und soggt das Salz aus.

{*Zur Darstellung von Ultramarin aus dem Lapis Lazuli* wurde der geglühte, abgeschreckte und fein gemahlene Stein mit Harz, Wachs und dergl. zu einem Teige angemacht, welcher in Wasser geknetet, diesem den Farbstoff fein suspendirt (nicht gelöst) abgab. Die Ausbeute betrug nur 2¼ Proc. Das aus Lapis Lazuli gewonnene Ultramarin widersteht nicht nur Alaunlösung, sondern auch Essigsäure. Nach neueren Untersuchungen ist der Lapis Lazuli keine selbstständige Species, sondern ein Gemenge. Zusammensetzung. Kieselsäure 45,50, Schwefelsäure 5,89, Thonerde 31,76, Natron 9,09, Kalk 3,52, Eisenoxyd 0,86, Schwefel 0,95, Chlor 0,42, Wasser 0,12 (Varrentrapp). Nach Kopp ist der Lazurstein wahrscheinlich der „Sapphir" der Alten. (Lazur bedeutet im Persischen blaue Farbe.) Er findet sich in Asien, namentlich in China, Tibet, Sibirien (daher der Name „jenseits des Meeres").}

Aufsicht. Die Tiefe der Färbung wird durch Vergleichung mit bekannten Sorten beurtheilt; ebenso die Reinheit der **Nuance.** —

Die Färbekraft, der Farbenreichthum des Ultramarin hängt weniger von der Tiefe der Färbung, als von der Natur des Ultramarins und dem Feinheitsgrade seines Kernes ab; die kieselreichen röthlichen Ultramarine sind in der Regel doppelt so farbkräftig als die gleich tiefen kieselarmen von rein blauer oder grünlicher Nuance; innerhalb dieser Gruppen ist aber die Farbekraft mit dem Feinheitsgrad proportional. — Die üblichste und beste Methode zur Prüfung der Farbekraft (und also auch indirekt des Feinheitsgrades) beruht darauf, dass man untersucht, eine wie grosse Menge von weissen, fein vertheilten Körpern (Bariumsulfat, Schlämmkreide, Bleiweiss, Zinkweiss u. a.) dem zu prüfenden Ultramarin zugesetzt werden darf, um eine bestimmte, hellblaue Nuance zu erzielen. Die Menge derselben ist der Feinheit des Kornes proportional. Meist werden mehrere Ultramarinsorten mit einander verglichen. Hierbei ist vor Allem darauf zu achten, ob man es mit einer gemischten oder mit einer reinen Ultramarinsorte zu thun hat, erstere sind meistens schon an der Rauhheit dar zugesetzten weissen Stoffe bei dem Ausstreichen auf Papier durch das Gefühl u. s. w. zu erkennen. — Zur Prüfung der Alaunbeständigkeit (irrthümlich auch Säurefestigkeit) des Ultramarinblau wird eine Probe (0.05 g) mit einem gemessenen Volum kalter, gesättigter Alaunlösung geschüttelt und aus der Zeitdauer, die zur Zerstörung der Farbe nöthig ist, auf die Güte der letzteren geschlossen. — [Auf *mechanische Eigenschaften*, wie Druckfähigkeit, Leimbedarf beim Anstreichen, Satinirfähigkeit u. a. wird mittelst mechanischer Probe geprüft.]

Kupfer enthaltende Farbstoffe.*)

Allgemeines.

Die wichtigsten Kupferfarben sind: Kupferhydroxyd, rein oder gemischt mit Calciumhydroxyd und Calciumsulfat [Bremer Grün, Bremer Blau, Kalkblau], basisches Kupfercarbonat (natürliches und künstliches) [Malachit, Berggrün, Braunschweiger Grün, Kupferlasur, Bergblau u. s. w.], Kupferacetat [Grünspan], Kupferarsenit [Scheele's Grün, Mineralgrün, Neuwieder Grün], Kupferacetat-arsenit [Schweinfurter Grün (Braunschweiger Grün].

Schweinfurter Grün.

Erzeugniss. Schweinfurter Grün. Englisch Grün. Dasselbe geht auch (s. w. u.) unter den Namen: Original-, Patent-, Kaiser, Kasseler, Pariser, Wiener, Leip-

*) s. a. S. 490.

ziger, Schweizer, Würzburger, Mitis-, Mai-, Schön-Grün. Mit Chromgelb versetzt kommt es als Papageigrün in den Handel. — Der Farbstoff wurde 1814 von Russ und Sattler in Schweinfurt entdeckt, er bildet ein aus smaragdgrünen, mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver. Je grösser die Krystalle sind, um so satter ist die Farbe. Zusammensetzung: Kupferarsenitacetat $(CH_3 . COO)(AsO_4)Cu_2$. Das Mitisgrün ist eine Mischung von Schweinfurter und Scheele's Grün. Aehnliche Gemische (mit Bleisulfat, Schwerspath, Chromgelb u. s. w.), sind das Kirchberger, Kaisergrün, Neugrün, Wiener Grün u. s. w. Das Schweinfurter Grün ist von allen Kupferfarben das prachtvollste. Es ist luft- und licht-bestandig und hat (besonders in der Wassermalerei) eine ausgebreitete Verwendung gefunden (auf Tapeten, Rouleaux u. s. w.), ist gegenwartig aber (s. u.) fast überall verboten. Als Oelfarbe deckt Schweinfurter Grün nicht gut, trocknet aber rasch. Auf frischem Kalke findet eine Zersetzung (Bildung von Calciumacetat) und somit Zerstörung statt. — Der Farbstoff wirkt sehr giftig, weil sich die Verbindung in feinem Staube von der Anstrichfläche ablöst und in feuchten Raumen Arsenwasserstoff entwickelt.

Rohstoff und **Fabrikation. Uebersicht.** Die anfangs geheimgehaltene Bereitungsweise wurde später von Liebig, Braconnot u. A. veröffentlicht. Man erzeugt arsenigsaures Kupfer (Oxyd) und behandelt dieses mit verdünnter Essigsäure, wodurch arsenig-essigsaures Kupfer entsteht. Beim Zusammenbringen heisser Lösungen von Kupferacetat und arseniger Säure entsteht ein olivengrüner, voluminöser Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer, welcher mit der überstehenden essigsauren Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, auch schon beim blossen Stehen an Volum abnimmt, dabei dicht, körnig, krystallinisch und intensiv grün (Schweinfurter Grün) wird. Aus 4 Molekülen des Arsenacetates ist 1 Mol. Arsenigesäure aus- und dafür 1 Mol. Essigsäure eingetreten. Findet die Umwandlung in der Kälte statt, so is das Produkt noch intensiver und glänzender (von der grösseren Ausbildung der Krystalle herrührend).

Ausführung. v. Wagner beschreibt dieselbe folgendermassen. Man löst 15 kg Kupfervitriol in der kleinsten Menge siedenden Wassers und vermischt die heisse Lösung mit einer gleichfalls heissen und concentrirten Lösung von arsenigsaurem Kalium oder Natrium, welche 20 kg arsenige Saure enthalt. Es bildet sich sofort ein schmutziggrüner Niederschlag. Indem man zu der Flüssigkeit 15 l concentrirten Holzessigs oder soviel setzt, dass sie nach Essigsäure riecht, verwandelt sich der Niederschlag in Schweinfurter Grün, welches,

um die Abscheidung und Beimengung von arseniger Säure zu verhindern, sogleich abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen wird. – Durch Vereinigung der Lösungen von Natriumarsenit und Kupferacetat in der Kälte und öfteres Umrühren stellte Köchlin eine feinere, weniger krystallinische und daher zum Walzendruck geeignetere Farbe dar.

Grünspan.

Erzeugniss. 1) Neutraler, krystallisirter oder „destillirter" Grünspan, $(CH_3CO.O)_2Cu, H_2O$, 2) basischer oder blauer Grünspan, $(CH_3CO.O)_2Cu, Cu(OH)_2, 5H_2O$. Der erstere kommt in Trauben (undurchsichtige, dunkelgrüne Säulen) in den Handel, der blaue in derben krystallinischen Massen. Beide verwendet man als Oel- und Wasserfarbe. Nach Wagner verwendet man den Grünspan in Russland vielfach als Malerfarbe in Oel, er wird mit Bleiweiss zusammengerieben, wodurch eine Zersetzung in Kupfercarbonat und basisches Bleiacetat vor sich geht, ersteres giebt dem noch unzersetzten Bleiweisse eine hellblaue Farbe, welche aber nach dem Anstriche in Oel allmählich in das angenehme Grün übergeht, welches die russischen grünen Dächer fast allgemein darbieten. Auch zur Fabrikation mancher Kupferfarben, in der Färberei, Druckerei und zum Vergolden findet er Anwendung. Von Bedeutung ist der Grünspan in neuerer Zeit durch die Benutzung zur Anilinschwarzerzeugung geworden.

Fabrikation. 1) *Basischer Grünspan.* Derselbe wird im Grossen hauptsächlich in der Umgegend von Montpellier dargestellt; man verfährt dabei (nach v. Wagner) so, dass man Weintreber in Fässern oder in grossen irdenen Häfen sich selbst überlässt. Der in den Trebern enthaltene Zucker geht unter Mitwirkung der gleichzeitig vorhandenen Fermente in Alkohol, und dieser dann in Essigsäure über. Dabei erhöht sich die Temperatur beträchtlich. Wenn nach Verlauf von 3–4 Tagen ein deutlicher Essiggeruch sich entwickelt, werden die Treber mit erhitzten Kupferblechen, die man vorher mit einer Auflösung von Grünspan bestrichen und wieder getrocknet hat, in irdenen Häfen geschichtet. Diese Häfen werden in einem Keller, dessen Temperatur 10–12° beträgt, mit Strohmatten bedeckt, aufgestellt. Wenn sich auf den Blechen eine hinreichend starke Decke von Grünspan gebildet hat, kratzt man dieselbe ab, knetet den Grünspan in einem Fasse mit Wasser und bringt den Brei in lederne Beutel, denen man durch Pressen eine viereckige Form giebt. Die vom Grünspan befreiten Bleche werden von Neuem benutzt, bis dieselben gänzlich aufgelöst sind.

2) *Neutralen Grünspan* erhält man durch Auflösen des basischen in Essigsäure oder durch Zersetzen von Kupfervitriol mit Bleizucker (Calcium- oder Baryumacetat), $SO_2.O_2Cu + (CH_3CO.O)_2Pb = SO_2.O_2Pb + (CH_3.COO)_2Cu$.

Bremer Blau und Bremer Grün.

Erzeugniss. Bremer Blau und Bremer Grün bestehen wesentlich aus Kupferhydroxyd. Das Bremer Blau kommt in Gestalt einer äusserst lockeren, hellblauen, etwas in's Grünliche schimmernden Masse in den Handel. Je reiner blau und je lockerer die Farbe, desto werthvoller ist sie. Als Wasser- und Leimfarbe giebt Bremer Blau ein helles Blau; mit Oel angerieben, geht die blaue Farbe nach 24 Stunden in Grün über (das Kupferoxyd verbindet sich mit den Säuren des Oeles zu grüner Kupferseife). — Das Bremer Grün kommt in verschiedenen Nüancen, (die man durch Vermischen des Niederschlages [s. u.] mit leichten, weissen Körpern, namentlich fein geschlemmten Gyps herstellt) in den Handel.

Rohstoff. Kupfer (Schiffskupfer), Kupfervitriol, Kochsalz, Salzsäure.

Fabrikation. v. Wagner beschreibt dieselbe nach Gentele folgendermaassen. Als Ausgangspunkt der Fabrikation dient gegenwärtig fast überall Kupferoxychlorid ($CuCl_2$, $3Cu(OH)_2$, nH_2O). Der zur Darstellung dieser Verbindung eingeschlagene Weg ist ohne Einfluss auf die Eigenschaften der fertigen Farbe, insofern man nur mit Sorgfalt darauf bedacht ist, dass der blassgrüne Brei, in den Fabriken „Oxyd" genannt, kein Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) enthält. 1) 112,5 kg Kochsalz und 111 kg Kupfervitriol, beide vollkommen eisenfrei, werden im trockenen Zustande mit Wasser zu einem dicken Breie gemahlen, wobei sich die aufgelösten Mengen zu Kupferchlorid und Natriumsulfat umsetzen. 2) 112,5 kg altes Schiffskupfer werden in quadratzollgrosse Stücke zerschnitten, in ein Fass geschüttet, in welchem sich mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser befindet und kräftig umgerührt, hierdurch wird alles Oxyd von der Oberfläche des Kupfers entfernt; man wäscht das Kupfer mit Wasser rein ab. 3) Das gereinigte Kupfer wird in den sogenannten Oxydirkasten mit dem aus Kupferchlorid und Glaubersalz bestehenden Breie in 2 cm dicken Lagen aufgeschichtet und diese Substanzen in einem Keller oder sonstigem Raume der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Das Kupferchlorid nimmt zuerst Kupfer auf und verwandelt sich dadurch in Kupferchlorür, letzteres geht durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in die oben erwähnte unlösliche, grüne, basische Verbindung über. Um deren Bildung zu befördern, wird die Masse während des Verweilens in den Oxydirkasten alle 2 bis 3 Tage mit einer kupfernen Schaufel umgeschaufelt. Da bekanntlich das Kupferchlorür beim Behandeln mit Alkalien und alkalischen Erden gelbes oder rothes Kupferoxydul abscheidet, so darf auch nicht die geringste Spur von Kupferoxydul zurückbleiben; es würde sich sonst bei weiterer Verarbeitung die reine Farbe des Bremer Grün trüben. In manchen Fabriken hat man zur Beseitigung des Kupferchlorürs den Brei Jahre lang unter öfterem Umschichten stehen lassen, ehe man ihn weiter verarbeitete. Man erreicht denselben Zweck, wenn man das feuchte Gemenge von Zeit zu Zeit

vor der jedesmaligen Umarbeitung trocken werden lässt, wobei die Luft an die Stelle des verdunsteten Wassers tritt und so eine vollständige Oxydation bewirkt. Nach beendigter Oxydation, in der Regel nach 3—5 Monaten, hebt man die zerfressene Kupfermasse aus den Oxydationskasten, bringt sie in einen Schlammbottich und wäscht sie mit geringen Mengen Wasser zu einem dünnen Schlamme, welchen man von dem unoxydirten Kupfer trennt. 4) Auf je 6 solche Eimer Schlamm setzt man 6 kg Salzsäure zu und lasst das innige Gemisch 1—2 Tage lang stehen. 5) In einen andern Bottich, den Blaubottich oder „Blauback", bringt man für je 6 Eimer des mit Salzsaure versetzten Schlammes 15 Eimer klare und farblose Kalilauge. Man verdünnt den angesäuerten Schlamm noch mit 6 Eimern Wasser und trägt den Inhalt der sauren Bütte schnell in die Kalilauge, in den Blaubottich ein, während einige Arbeiter den Inhalt des letzteren unausgesetzt umrühren. Die basische Kupferverbindung geht durch die Behandlung mit Salzsäure in grünes neutrales Kupferchlorid über, welches letztere sich mit dem Kali in Kaliumchlorid und blaues Kupferhydroxyd (Bremer Blau) umsetzt. 6) Nachdem das Ganze eine ziemlich steife Beschaffenheit angenommen hat, lasst man es 1—2 Tage lang stehen, darauf wird der Niederschlag durch wiederholtes Umruhren mit Wasser und Decantiren von dem Kali und Kaliumchlorid befreit, hierauf auf Seihetüchern einige Wochen feucht erhalten, der Luft ausgesetzt und zuletzt gepresst, zerschnitten und bei einer Temperatur, welche 30—35° C. nicht überschreiten darf, getrocknet, da bei höherer Temperatur das Hydratwasser entweichen und das Bremer Blau in schwarzbraunes Kupferoxyd übergehen würde.

Weniger verwandte Kupferfarbstoffe.

Braunschweiger Grün. **Erzeugniss.** Braunschweiger Grün, Berggrün, ähnlich dem Bremer Grün, aber lebhafter als dieses, basisches Kupfercarbonat, $CO.O_2Cu, Cu(OH)_2$, findet nur als Wasser- und Oelfarbe Verwendung. Es ist häufig mit Schweinfurter Grün, auch mit anderen erschwerenden Stoffen vermischt im Handel. — **Rohstoff** und **Fabrikation.** Eine warme Lösung von eisenfreiem Kupfersalze (Kupfervitriol) wird mit einem kleinen Ueberschusse von Natriumcarbonat gefällt. Den gut ausgewaschenen und mit grösseren Mengen von Wasser längere Zeit hindurch digerirten Niederschlag trocknet und pulverisirt man. Durch die Behandlung des Niederschlages mit Wasser wird derselbe wahrscheinlich basischer und dadurch in der Nuance schöner. — Unter Braunschweiger Grün versteht man auch eine Mischung von Kupferarsenit, Kupferhydroxyd und Caliumsulfat. Darstellung: Eine Lösung

von Kupfersulfat und Kaliumbitartrat wird durch eine Lösung von arseniger Säure in Potasche und Kalkmilch gefällt.

Bergblau. Erzeugniss. Mineralblau (hierunter versteht man sonst auch mit Thon oder Kaolin versetzte Sorten von Berliner Blau), Cendres bleues, basisches Kupfercarbonat, es kommt en pâte in den Handel. — **Rohstoff und Fabrikation.** Früher stellte man das Bergblau durch Mahlen und Schlämmen der reinsten Stücke von Kupferlasur [$2CO.O.Cu,Cu(OH)_2$] dar, jetzt meist durch Fällen einer Kupfernitratlösung mit Kali oder Aetzkalk und Versetzen des Niederschlages mit Kreide, Schwerspath u. dgl.

Scheele'sches Grün. Erzeugniss. Scheele'sches Grün, Schwedisches Grün, Mineralgrün, ein Gemenge von Kupferarsenit und Kupferhydroxyd, es kommt in tafelartigen, unregelmässigen Bruchstücken, verschieden grün nuancirt, in den Handel; es deckt wenig und wird daher nur noch wenig verwandt. — **Rohstoff und Fabrikation.** Nach der von Gentele gegebenen Vorschrift werden 50 kg Kupfersulfat in 250 kg Wasser gelöst und in grossen Bottichen mit einer Lösung von 5—6 kg arseniger Säure in 10 kg Kaliumcarbonat gefällt, worauf man Kalilauge (aus 45 kg calcinirter Potasche mit 30 kg Calciumhydroxyd bereitet) zusetzt. Der erhaltene Niederschlag wird gut ausgewaschen und getrocknet. Die Farbe ist um so heller, je mehr arsenige Säure angewandt wird.

Casselmann'sches Grün $SO_2O_2Cu, 3Cu(OH)_2, 4H_2O$, nächst dem Schweinfurter Grün die schönste aller Kupferfarben, daher als Ersatz für diese vielfach empfohlen, wird durch Doppelzersetzung der siedend heissen Lösungen von Kupfersulfat und Kalium- oder Natriumacetat dargestellt. — Auch **Gentele's Grün,** zinnsaures Kupfer ist (giftfrei und) schön. — **Egyptisch blau,** besteht aus 2,36 Eisen- und Aluminoxyd, 8,35 Kalk, 2,83 Natron. — **Oelblau** (Bleu Horace Vernet) besteht aus Kupfersulfid (CuS) und giebt mit Oelen und Firnissen zusammengerieben ein prachtvolles Veilchenblau. *Darstellung.* Fein zertheiltes, metallisches Kupfer wird mit Kaliumschwefelleber zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse behandelt man mit Wasser, wobei das Schwefelkupfer in kleinen glänzenden, bläulichen Krystallen zurückbleibt, welche nach dem Trocknen fein zerrieben werden. Unter dem Namen **Neuwieder Grün** kommen im Handel verschiedene Kupferfarben vor.

Kobaltfarben.

Smalte.

Allgemeines. Geschichtliches. Obwohl schon Peter Werdenhammer, ein Angestellter in Schneeberg, 1520 aus den dortigen

Kobalterzen eine Art blauer Farbe gemacht haben soll, die er mit vielem Gewinn an die Perlenbläser in Venedig verkaufte, wird doch der böhmische Glasmacher Christoph Schürer in Neudeck (1540) als der eigentliche Erfinder der Smalte bezeichnet. Derselbe liess sich sein Geheimniss von den Holländern ablocken, ohne dass es ihm wesentlichen Gewinn gebracht hatte, und von da ab begann der Verkauf gerösteter Schneeberger Kobalterze (Jaffer, Safflor) nach Holland, während gleichzeitig im Erzgebirge, auf böhmischer, wie auf sächsischer Seite, eine Anzahl sogenannter Farbemühlen entstanden, welche für Glasfabriken und Töpfereien arbeiteten. Anfangs des 17. Jahrhunderts nahm der Kobaltbergbau und der Smalthandel einen bedeutenden Aufschwung und 1610 warf sich Churfürst Christian II. zum alleinigen Aufkäufer der Schneeberger Kobalterze auf. Um so grösser war der Rückschlag, der mit Beginn des 30jährigen Kriegs eintrat, bis später die eigentlichen Blaufarbenwerke entstanden, von denen jetzt noch zwei bestehen, das königliche Blaufarbenwerk oder Zweifünftelwerk zu Oberschlema bei Schneeberg (gegründet 1644 durch Johann Burkhardt) und das Privat- oder Dreifünftelwerk zu Niederpfannenstiel bei Aue (gegründet von Veit Hans Schnorr 1642). Ersteres ist ausschliessliches Staatseigenthum, letzteres gehört einer Actiengesellschaft, dem sächsischen Privatblaufarbenwerks-Verein, an welchem der Staat mit etwa 30 Proc. betheiligt ist, beide Werke stehen in inniger Verbindung und bilden das sächsische Blaufarbenwerks-Consortium, welches sein Handelshaus (das sächsische Hauptblaufarbenlager, Vetter & Co. & Kraft) in Leipzig hat und ausserdem mehrere ausserdeutsche Etablissements (Modena in Norwegen und Varallo in Italien) betreibt.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Smalte, Königsblau, Eschel, Sumpfeschel, Streublau. Durch Kalium-, Kobaltoxydul-Silicat gefärbte Kaliumgläser (R. Ludwig). Je nach dem Kobaltgehalte, dem Grade der Aufbereitung und der Reinheit des Farbtons wird unterschieden zwischen den sog. E-sorten, wie Königsblau, Royalsmalte (beste Sorte) Eschel und Sumpfeschel (holländ. Blaamosel) und den zwar gleich zusammengesetzten aber gröber aufbereiteten Couleur- oder C-sorten, sowie endlich dem ganz groben Streublau oder Blausand. — Als **Nebenerzeugniss** gewinnt man den Hauptrohstoff für die Nickeldarstellung, die Kobaltspeise, eine röthlichweisse, metallglänzende Masse mit 40 bis 56 Proc. Nickel, 26 bis 44 Proc. Arsen und wechselnden Mengen von Kobalt, welche zuweilen auch geringe Mengen von Wismuth, sowie gewöhnlich etwas Kupfer enthält.

Rohstoff. 1) Kobaltoxyde in verschiedenen Graden der Reinheit. 2) Geröstetes Kobalterz, Zaffer oder Safflor, neben Kobalt, Nickel, Arsen, wenig Eisen, zu-

weilen etwas Wismuth enthaltend. Je nach dem Kobaltgehalt unterscheidet man mittlere (MS), feine (FS) und sehr feine (FFS) Safflore. 3) Potasche (Soda und Kalk sind nicht verwendbar, weil sie schmutzige rothblaue Gläser liefern). 4) Quarzsand.

Fabrikation. Die Smalte wird durch Zusammenschmelzen von Zaffer, Potasche und Quarzsand in Häfen, die in einem Glasofen stehen, dargestellt. Dabei scheidet sich die Kobaltspeise am Boden der Häfen ab. Das geschmolzene „Glas" wird noch heiss abgeschreckt, in Nassmühlen gemahlen, gewaschen und durch Schlämmen in die verschiedenen Sorten (s. Erzeugniss) zerlegt.

Weniger verwandte Kobaltfarben.

Kobaltultramarin, Leithener- oder Thénards-Blau ein bei Tageslicht dem Ultramarin sehr ähnlicher, bei künstlichem Licht schmutzig-violett erscheinender Farbstoff. Es ist luft- und feuerbeständig, wird in der Wasser-, Oel- und Porcellanmalerei, zum Färben der Blumen, zum Drucken von Werthpapieren (die Schrift kann nicht photographisch vervielfältigt werden) verwandt. Nach Stein ist das Kobaltultramarin eine molekulare Mischung von schwarzem Kobaltoxyd und von Thonerde. — Wagner beschreibt die Darstellung wie folgt. Eine Alaunlösung wird mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes vermischt und dann durch Natriumcarbonat gefällt, oder man zersetzt sofort Natriumaluminat mittels Chlorkobalts. Der aus Thonerdehydrat und Kobaltoxydulhydrat bestehende Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und anhaltend geglüht. — Nach Louyet soll man das gallertartige Thonerdehydrat (am vortheilhaftesten dasjenige, welches bei der Verarbeitung des Kryoliths und Bauxits gewonnen wird) mit phosphorsaurem und arsensaurem Kobaltoxydul mengen, worauf schon in der Rothgluhhitze die blaue Farbe entstehen soll. Die Gegenwart von Phosphorsaure oder Arsensaure begünstigt auch in der That die Verbindung der Thonerde mit dem Kobaltoxydul und erhöht die Schönheit des Kobaltultramarins.

Kobaltoxydul (Kobaltoxyd) wird in der Porcellan- und Glasmalerei, zum Blaufarben des Glases, der Glasuren und Emaillen und zum Bleichen (Blauren) des Thons und Kaolins verwendet. Die Darstellung erfolgt entweder aus Erzen oder aus Speisen, welche man zunachst fur sich, dann unter wiederholtem Aufgeben von Holzkohlen- oder Koakspulver abröstet und sodann durch Erhitzen mit Salzsäure in Losung uberfuhrt. Durch Zusatz von Kreide entfernt man das Eisen und mit diesem einen Rest von Arsen aus der Losung und bewirkt hierauf die Ausfallung des Kobalts durch Chlorkalk, wobei das Nickel nicht, oder nur zum geringeren Theile

mit niedergeschlagen, vielmehr hinterher gesondert durch Kalkmilch abgeschieden wird. Das erhaltene Kobaltoxyd wird entweder gelinde oder heftig geglüht und als Oxyd (RKO), bzgw. Oxydul (FKO), in den Handel gebracht oder es wird auf's Neue gelöst und durch geeignete Fällungsmittel (Soda, phosphorsaures, arsensaures Natrium) in andere Verbindungen übergeführt. So unterscheidet man im Handel KOH (kohlensaures Oxydulhydrat) PKO (phosphorsaures Kobaltoxydulhydrat) AKO (arsensaures Kobaltoxydulhydrat). — Geglühtes Kobaltoxydulphosphat (von der Formel $P_2O_5 . (CoO)_2$) hat man als violette Farbe unter dem Namen Kobaltviolett beim Tapetendruck und in der Zeugdruckerei angewendet. — Ein grosser Theil des im Handel vorkommenden Kobaltoxydes wird bei der Verarbeitung der Nickelerze auf nassem Wege gewonnen und bildet somit ein Nebenprodukt der Nickelfabriken.

Coelin (Coeruleum, Bleucéleste), eine hellblaue Mineralfarbe mit angenehm grünlichem Tone, die einzige Kobaltfarbe, die bei Lampenlicht nicht violett erscheint. Es ist dieselbe im Wesentlichen Kobaltstannat mit überschüssiger Zinnsäure, und sie findet Anwendung in der Oel- und Aquarellmalerei, sowie namentlich beim Färben künstlicher Blumen.

Kobaltgrün, Rinmann's Grün, Sächsisch Grün, Zinkgrün, besteht aus einer Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul und ist eine äusserst haltbare, licht-, luft- und feuerbeständige Farbe, die zu niedrigem Preise geliefert wird, aber ihres hohen specifischen Gewichts halber nur geringe Ausgiebigkeit besitzt. Man erhält sie durch starkes Glühen eines innigen Gemenges von Zinkoxyd und Kobaltoxyd.

Eisenfarbstoffe.

Berliner Blau.

Erzeugniss. Berliner Blau, Pariserblau, Preussisches, Sächsisches, Louisen-, Oel-, Neu-, Wasch-, Wasser-, Hortensienblau, Bleu de France, Bleu de Dole, Bleu Napoléon, Königsblau u. s. w. Es kommt in Stückchen, seltener en pâte, von der bekannten Farbe (mit Kupferglanz) in den Handel. Zusammensetzung. Eisencyanürcyanid, $3 FeCy_2 . 4 FeCy_3$. Je lockerer und leichter es ist, um so schöner ist die Farbe; es haftet an der Zunge und nimmt, wie der Indig, beim Reiben mit dem Nagel, Kupferglanz an. Es enthält lufttrocken 20 Proc. Wasser, wird als Wasser- und Leim-, selten als Oelfarbe, vielfach auch in der Färberei und dem Zeugdrucke (auf Seide, Wolle und Baumwolle) verwandt. In der Färberei und im Zeugdruck verwendet man nicht das fertige Pariserblau, sondern erzeugt dasselbe erst auf der Faser (Kaliblau der Färber, Dampfblau der Drucker). Die feinsten Sorten bilden das „Pariser Blau" des Handels.

Geringere sind mit Bleiweiss, Schwerspath, Kreide und Stärke versetzt (Berliner Blau, Mineralblau). — Reines Berliner Blau wird durch Oxalsäure mit dunkelblauer Farbe gelöst und kann dann als Saftfarbe gebraucht werden. — Das (in Wasser) lösliche Berliner Blau, eine Verbindung von Berliner Blau mit Blutlaugensalz, kann das Kalium gegen andere Metalle, z. B. Eisen, Chrom, Kobalt, Zink, Kupfer etc. austauschen und liefert auf diese Weise verschiedene schöne blaue Farben, die aber bis jetzt in der Färberei noch keine Verwendung gefunden haben. [Turnbull's Blau findet nur beschränkte Verwendung in der Wollfärberei].

Rohstoff und **Fabrikation. Uebersicht.** Die einfache Umsetzung von gelbem Blutlaugensalz mit einem Eisenoxydsalze (*neueres Verfahren*) führt zu keinen besonders schönen Farbstoffen (neutrales Berliner Blau, Pariser Blau, Erlanger Blau, Hamburger Blau). Man erzeugt daher meist (*älteres Verfahren*) durch Fällung einer Lösung von gelbem Blutlaugensalze mit einer solchen von Eisenvitriol zunächst den bekannten weissen Niederschlag ($FeCy_2$, KCy) und führt diesen durch Oxydation mittels Salpetersäure in Cyanürcyanid über (basisches Berliner Blau). Hierbei wird ein Theil des Eisens oxydirt, das freiwerdende Cyan bildet aus einem Theile unzersetzten Cyanürs Cyanid. Da die Vitriollösungen stets etwas Oxydsalz enthalten, so ist dem basischen Berliner Blau des Handels stets etwas neutrales beigemischt. — Bedingungen für das Gelingen des Verfahrens sind: 1) Anwendung von möglichst reinem eisenoxyd- und kupferfreiem Vitriol und von verdünnten Lösungen. 2) Fällung in der Wärme, damit der Niederschlag sich rasch zu Boden setze und nicht durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirt werde. Denn nur das künstlich „gebläute" zeigt die erforderliche Intensität der Farbe. Aus diesem Grunde muss 3) der Niederschlag auch rasch abfiltrirt und dann sofort oxydirt werden. 4) ist der Niederschlag vollständig auszuwaschen und scharf, aber vorsichtig zu trocknen. — Das bei der Gasfabrikation als Nebenprodukt gewonnene Berliner Blau wird auf Blutlaugensalz verarbeitet.

Ausführung. 100 Theile Blutlaugensalz werden mit 80 Theilen oxydfreiem Eisensulfat gefällt und der abfiltrirte weisse Niederschlag von Eisencyanür, unter Zusatz von noch $^1/_3$ der vorher angewandten Vitriolmenge, rasch mit 50 Proc. Salpetersäure (28° B.) und 36 Proc. Schwefelsäure (66° B.) oxydirt. In neuerer Zeit verwendet man zur Oxydation erfolgreich Königswasser. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird an der Luft etwas getrocknet, ge-

presst, in kleine würfelförmige Stückchen geschnitten und anfangs bei 30°, zuletzt bei 70—100° in einer Trockenkammer völlig ausgetrocknet. — Das lösliche Berliner Blau stellt Jacquemin im Grossen durch Fällen von Eisensulfat mit gelben Blutlaugensalze im Ueberschusse dar. Die Verbindung wird durch das gebildete Kaliumsulfat abgeschieden, abfiltrirt, getrocknet u. s. w.

Grüne Chromfarben.

Chromgrün, Chromoxyd, Cr_2O_3 wird wegen seiner Unzersetzbarkeit bei hoher Temperatur zum Färben des Glases, und zum Bemalen des Porcellans verwandt. — Darstellung. Man glüht ein Gemisch von Kaliumchromat und Salmiak und laugt die Masse aus (Wöhler), oder man calcinirt ein Gemenge von Kaliumbichromat und Kohle und laugt das dabei gebildete Kaliumcarbonat aus.

Verschiedene grüne Chromfarben. Uebersicht. Mittlergrün, Smaragdgrün, Pannetiers Grün, Arnaudon's Grün, Matthieu-Plessy's, Guignet's Grün, Schnitzergrün sind insgesammt Chromhydroxyde mit grösseren oder kleineren Mengen von Borsäure, Phosphorsäure oder Arsensäure. Dinglergrün ist ein Gemenge von Calcium- und Chromphosphat. Sie kommen ihrer Schönheit wegen als Ersatz für Schweinfurter Grün in den Handel.

Guignets Grün dient in der Kattundruckerei und zum Färben des Papiers (Banknoten) u. a. Die frühere Ansicht, dass das Vert Guignet Borsäure enthalte, ist von Scheurer-Kestner widerlegt worden, derselbe stellte Chromgrün welches ganz frei von Borsäure war, dar. Nach seiner Analyse besitzt es die Formel $Cr_4O_9H_6$. — *Fabrikation.* Nach der Gilbee'schen Vorschrift werden 1 Theil Kaliumbichromat und 3 Theile krystallisirte Borsäure fein gepulvert und im Flammofen langsam bis zur Rothgluth erhitzt. Unter Aufschwellen der Masse tritt eine dunkelgrüne Färbung ein, während Sauerstoff entweicht. Zu stark darf nicht erhitzt werden, da sich sonst wasserfreies Oxyd bilden würde. Die Masse wird dann mit siedendem Wasser ausgelaugt und der smaragdgrüne Rückstand auf einer Nassfarbenmühle pulverisirt. Durch das Glühen bildet sich wahrscheinlich ein Doppelsalz von Kaliumborat und Chromborat oder nur ein Gemisch beider. Durch das Auslaugen mit Wasser entsteht dann Chromhydroxyd (Chromgrün) und Borsäure. Bei dem Processe gehen bis zu 30 Proc. Borsäure (von den Wasserdämpfen mechanisch

mitfortgerissen) verloren. Auch das Chromgrün enthält selbst nach sorgfältigem Auswaschen noch Borsäure; eine der besseren Sorten enthielt 1/2 Proc. Der Gehalt erhebt sich bei geringeren bis zu 10 Proc.

Arnaudon's-Grün besteht aus metaphosphorsaurem Chrom und stellt ein feines Pulver von der Farbe des jungen Laubgrüns dar. — Darstellung. 128 Theile Ammoniumphosphat werden mit 149 Theilen Kaliumbichromat gemischt und im Oelbade auf 180° erhitzt. Auf dieser Temperatur erhält man die sich aufblähende Masse bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen und wäscht den Rückstand alsdann gut aus.

Grün von Matthieu-Plessy. Dasselbe besteht aus Chromphosphat, es wird in der Oelmalerei gebraucht. — Darstellung. 1 Th. Kaliumbichromatlösung (1 : 10) wird mit 3 Th. saurem Kaliumphosphats und 1,25 Th. Zucker versetzt. Nach 24 Stunden hat sich ein grüner Farbstoff abgesetzt, der gut ausgewaschen und in Trockenstuben getrocknet wird.

Weniger verwandte grüne und blaue Farbstoffe.

Mangangrün, Kasseler Grün, Bariummanganat. Ein smaragdgrüner Farbstoff. Darstellung. Ein Gemisch von 24 Th. Mangannitrat, 46 Th. Bariumnitrat und 30 Th. Bariumsulfat wird erhitzt. Letzteres setzt man zu, um das Schmelzen zu verhindern. Um das Präparat haltbarer zu machen, wird es mit Gummi arabicum oder mit Dextrin gemischt.

Molybdänblau, Mineralindig. Es wird durch Zusammenbringen von in Salzsäure gelöster Molybdänsäure mit reducirenden Körpern wie Zinn, Zink, Eisen etc. und gewissen organischen Verbindungen dargestellt.

Braune und schwarze Farbstoffe.

Manganbraun, mineralischer Bister, ein Gemenge von Manganoxyd und Superhydroxyd Mn_2O_3, MnO_2, H_2O, ein schönes, schwarzbraunes, als feines Pulver in den Handel kommendes Erzeugniss, es wird durch Behandeln von gefälltem Mangancarbonat mit unterchlorigsaurem Calcium erhalten.

Van Dyck-Braun erhält man durch mehrmaliges Glühen von Eisenoxyd. Es findet in der Malerei Verwendung.

Russschwarz. Kienruss, Lampen-, Frankfurter-, Oel-, Drucker-, Lackirschwarz, wird durch trockene Zersetzung von Kienholz, Pfirsichkernen, Kastanien, Weintrebern, Knochen, Elfenbein u. s. w. erhalten. Es muss vor der Benutzung von den theerartigen Stoffen befreit

werden. Man verwendet den Russ zur Herstellung grauer Farben beim Zeugdruck. — Auch **Knochenkohle** pulverisirt und geschlammt, dient zum Bedrucken von Geweben.

b) Kohlenstoffhaltige künstliche Farbstoffe.

(Theerfarbstoffe.)

Uebersicht.

Allgemeines. Uebersicht. Von den kohlenstoffhaltigen, künstlichen Farbstoffen kommen gegenwärtig nur die aus Bestandtheilen des Steinkohlentheers gewonnenen in Betracht. Sie haben vermöge ihrer Schönheit, ihres Glanzes und hohen Färbevermögens die früher angewandten, wie Murexid (Purpurcarmin) $C_8 H_4 N_5 O_6 . NH_4 . H_2 O$, Cyanin $C_{30} H_{39} N_2 J_2$, Aloefarbstoffe u. s. w., welche insgesammt, wenn auch theilweis von schönem Glanze, doch sehr unbeständig gegen Licht und Luft sind, verdrängt. Auch die in neuerer Zeit aufgetauchten s. g. Mercaptofarben (durch Erhitzen von Sägespähnen, Kleie u. s. w. mit Natronlauge und Schwefel erhalten) scheinen keinen Eingang zu gewinnen. Das Murexid wurde durch vorsichtige Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure, Eindampfen der Flüssigkeit und Versetzen mit Ammoniak erhalten. Es bildet metallisch glänzende, grüne Blättchen, welche sich in Wasser mit Purpurfarbe lösen. — Das Cyanin wurde aus dem bei der Chininfabrikation als Nebenprodukt gewonnenen Cinchonin erhalten. Destillirt man dieses mit Natronlauge, so geht als vorherrschender Bestandtheil Lepidin ($C_{10} H_9 N$) über. Dieses liefert mit Jodamyl Amyllepidinjodür: $C_{10} H_9 N + C_5 H_{11} J = C_{15} H_{20} NJ$. Durch Behandlung mit Natronlauge wird daraus Cyanin abgeschieden: $2 C_{15} H_{20} NJ + Na OH = C_{30} H_{39} N_2 J$ (Cyanin) $+ Na J + H_2 O$.

Die Fabrikation der Theerfarbstoffe steht in höchster Blüthe und Entwickelung im deutschen Reiche. Wir produciren mehr Theerfarbstoffe ats alle anderen Länder zusammengenommen. Diese Erscheinung ist durch die hervorragende Pflege der wissenschaftlichen Forschung bedingt, mit der stets innige Fühlung zu haben für die Industrie der künstlichen Farben nothwendiger ist als für irgend eine andere.

Statistik. Nach einer annähernden, aber ziemlich sicheren Schätzung betrug der Werth der im Jahre 1874 fabricirten künstlichen Farbstoffe in Deutschland 24 400 000 ℳ (davon 12 000 000 ℳ für Alizarin), in der Schweiz 5 600 000 ℳ, in England 7 200 000 ℳ, in Frankreich 5 600 000 ℳ.

Geschichtliches. Die erste Beobachtung einer Farbenreaktion des Anilins rührt von Runge (Berlin 1834) her. Derselbe gab an, dass Anilin mit Chlorkalk blaue, violette und ponceaurothe Farbungen liefere. 1856 stellte Perkin durch Oxydation von Anilin mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure einen violetten Farbstoff, das Mauveïn $C_{27}H_{24}N_4$ dar. A. W. Hofmann hat am 20. September 1858 der Academie der Wissenschaften in Paris und vorher schon der königlichen Gesellschaft in London mitgetheilt, dass Tetrachlorkohlenstoff bei 170–180° C. mit Anilin in zugeschmolzenen Röhren zusammengebracht, eine Reihe von Körpern liefere, die mit Alkohol eine tief carmoisinrothe Lösung geben. Durch Verguin wurde dann die Fabrikation des neuen Farbstoffs, nachdem dieselbe von vielen Seiten vergeblich versucht war, in einer Lyoner Fabrik (Gebrüder Renard & Franc) eingeführt. Verguin stellte nach seinem patentirten Verfahren das Fuchsin dar, indem er wasserfreie Chloride auf trocknes Anilin bei 180° C. einwirken liess. Das Verdienst der künstlichen Darstellung von Alizarin gebührt allein Graebe und Lieberman.

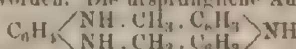
Erzeugniss. Eintheilung und Zusammensetzung. *Nach den Farben.* Von den wichtigeren vom Theer sich ableitenden Farbstoffen sind roth: Fuchsin, Safranin, Corallin, Eosin, Rosonaphtylamin, Chrysoidin, Tropaeoline, Alizarin; blau: Rosanilinblau, Diphenylaminblau, Alizarinblau; violett: Hofmann's Violett, Pariser Violett, Benzylrosanilinviolett; gelb: Pikrinsäure; Corallin, Manchestergelb; grün: Jodgrün, Lichtgrün; braun: Bismarkbraun, Phenylendiaminbraun. Ein schwarzer Farbstoff (Anilinschwarz) findet als solcher bisher noch wenig oder keine Anwendung, aber man erzeugt denselben in grosser Ausdehnung auf der Faser (s. Färberei) und erzielt damit ein ausgezeichnetes Schwarz. — Mit einigen der aufgeführten Farbstoffe lassen sich durch Anwendung verschiedener Beizen auch verschiedene Farben erzeugen. So kann man z. B. mit Alizarin roth, violett, braun und schwarz färben. Die Farbstoffindustrie bringt unaufhörlich neue Erzeugnisse auf den Markt, deren Zusammensetzung und vor allem deren Fabrikation nicht mit gleicher Schnelligkeit bekannt werden. Zu solchen, im Gebrauch bereits eingebürgerten Farbstoffen, deren eingehendere Behandlung noch nicht möglich, gehören u. a. folgende: das orangefarbige Nitroalizarin, das gelbrothe Flavopurpurin (Trioxyanthrachinon), das Bromnitrofluorescein, Jodtetrabrom- und Jodfluoresceine, alle roth mit mehr oder weniger bläulichem Stich. Die Orangé's sind Verbindungen von Diazokörpern mit Phenolen oder Sulfosäuren der letzteren; es giebt deren eine ganze Reihe, z. B. das von Hofmann untersuchte $C_{16}H_{12}N_2SO_4$. Alle sind gelb oder orange. Sie dienen häufig zum Vermischen mit Eosin u. a. Fluoresceinfarben, um diesen einen gelberen Ton zu geben.

Eintheilung nach der Herkunft. Die Theerfarbstoffe leiten sich entweder vom Benzol C_6H_6 und seinen Homologen (Toluol $C_6H_5 . CH_3$), oder vom Naphtalin $C_{10}H_8$ oder vom Anthracen $C_{14}H_{10}$ ab. — Die Benzolfarbstoffe haben als Ausgangspunkt entweder das Anilin $C_6H_5NH_2$ und Homologe oder das Phenol C_6H_5OH und Homologe.

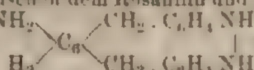
Theoretischer Zusammenhang. Alle Anilinfarbstoffe lassen sich aus einer Base $C_{20}H_{19}N_3$, Rosanilin entstanden denken. Indem sich das an sich farblose Rosanilin mit Säuren verbindet, oder Wasserstoffatome gegen Kohlenwasserstoffreste austauscht und als substituirtes Rosanilin Salze und Verbindungen mit substituirtem Methan bildet, entstehen die verschiedenen Anilinfarbstoffe. Salzsaures Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$ bildet das Fuchsin. Rosanilin, in dem 3 Wasserstoffatome durch je einen Phenylrest vertreten sind, ist das Anilinblau z. B. $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 . HCl$. Rosanilinblau und Diphenylblau sind nur isomer, sie werden in Gestalt der entsprechenden Sulfosäuren bezw. deren Salzen verwandt. Tritt im Rosanilin an Stelle von 3 Wasserstoffatomen je eine Methylgruppe oder ein Benzylrest ($C_6H_5CH_2$), so entstehen die Violetts. Hofmann's Violett und Pariser Violett (Salze des Trimethylrosanilin) $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . HCl$ sind gleich zusammengesetzt und nur auf verschiedenen Wegen dargestellt. Das Benzylrosanilinviolett $C_{20}H_{16}(C_6H_5CH_2)_3N_3 . HCl$ unterscheidet sich von letzterem durch einen Stich ins Blaue. Das Natriumsalz von sulfurirtem Anilinviolett bildet Coupiers Blau. Die Anilingrüne sind pentamethylirte Rosaniline, also Violetts, welche statt mit einer Säure mit zwei Methylresten verbunden sind, in denen je ein Wasserstoffatom durch Jod, Salpetersäurerest oder durch Chlor ersetzt ist: $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3(CH_3J)_2 . H_2O$ (Jodgrün), $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3(CH_3NO_2O)_3$ oder $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3(CH_3Cl)_2$ (Lichtgrün). Man verwendet das Anilingrün (um es in einer in Wasser löslichen Form zu besitzen, d. h. um es niederschlagen zu können, ohne es in eine unlösliche Form zu bringen, was bei der früher üblichen Fällung mit Tannin der Fall war) in Gestalt von Zinkchlorid-Doppelsalzen, welche dem Platinsalmiak entsprechend zusammengesetzt sind. Werden dem Rosanilin zwei Atome Wasserstoff entzogen, so entsteht ein gelber Farbstoff, das Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_3$, welches mit

Fuchsin gemengt innerhalb der Fabrikation dieses letzteren als Nebenprodukt gewonnen und unter dem Namen Phosphin, im weniger reinen Zustande als Xanthin, Ledergelb u. s. w. in den Handel kommt. Von dem noch hierhergehörigen Bismarkbraun weiss man nur, dass es ein durch Phenylreste substituirtes Rosanilin ist; Phenylendiaminbraun enthält Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5$ als Hauptbestandtheil. Vom Safranin ist nur die empirische Zusammensetzung $C_{21}H_{20}N_4$ bekannt.

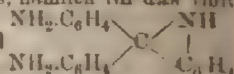
In welcher Weise die Atome im Rosanilin ($C_{20}H_{19}N_3$) gruppirt sind, ist erst in allerletzter, wie es scheint, Zeit endgültig festgestellt worden. Die ursprüngliche Auffassung von Kekulé



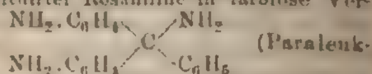
wurde von Graebe und Caro auf Grund der von Caro entdeckten Beziehungen zwischen dem Rosanilin und der Rosolsäure ersetzt durch die folgende:



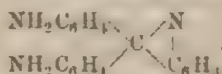
E. und O. Fischer haben nun neuerdings, gleichzeitig mit Graebe und Caro für das nächst niedere Homologe des gewöhnlichen Rosanilins, nämlich für das (mit Unrecht so genannnte) Pararosanilin die Formel



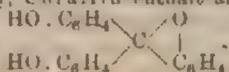
als die dem Verhalten desselben am besten entsprechende erkannt. Die Formel des gewöhnlichen Rosanilins unterscheidet sich demnach von der hier mitgetheilten dadurch, dass ein Wasserstoffatom in einem der Benzolreste durch die Gruppe CH_3 ersetzt ist. Die Hauptreaktionen, denen die Rosanilinformel Rechnung tragen muss, sind einmal die Aufnahmefähigkeit von zwei, im Entstehungszustande dargebotenen, Wasserstoffatomen, dabei gehen sowohl die Salze des Rosanilins wie auch vieler substituirter Rosaniline in farblose Verbindungen (Leukanilin) über:



(Paraleukanilin). Dem durch Fortnahme von zwei Atomen Wasserstoff aus dem Rosanilin gebildeten Chrysanilin ($C_{20}H_{17}N_3$) entspricht vielleicht die Formel



Von den Phenolfarbstoffen stellt die Pikrinsäure Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3OH$, das Goldgelb, Dinitrokresolammon $C_6H_2 . CH_3(NO_2)_2 . ONH_4$ dar. Granatbraun ist isopurpursaures Kalium $C_8H_4N_5O_6K$; Corallin enthält als Hauptbestandtheil das „Aurin" $C_{24}H_{18}O_{10}$



. Das dem Cochenille-

farbstoff ähnliche **Eosin** ist das Kaliumsalz des Tetrabromfluoresceïns $C_{20}H_8Br_4O_5$, d. h. eine ätherartige Verbindung der Phtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ mit Resorcin $C_6H_4(OH)_2$, in dem 4 Wasserstoffatome durch Brom ersetzt sind.

Von den **Naphtalinfarben** entspricht das **Rosonaphtylamin** in seiner Zusammensetzung (nicht aber in seiner Constitution) dem Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3 . HCl$ (es ist nicht so geeignet für dunkle Töne wie dieses); das **Manchestergelb** (Martiusgelb) ist Dinitronaphtol $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$.

Das **Alizarin** hat die Zusammensetzung $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ d. h. es ist ein Dioxyanthrachinon.

Eigenschaften der Theerfarbstoffe in Beziehung auf ihre Verwendung. Im allgemeinen sind die Theerfarbstoffe ausgezeichnet durch ihre grosse Schönheit, namentlich ihren Glanz, ferner durch ihr hohes Färbevermögen: mit 1 kg Fuchsin kann man 200 kg Wolle färben; selbst in einer millionenfach verdünnten Fuchsinlösung färbt sich Seide noch schön carmoisinroth; in einer Lösung von 1 Th. Fuchsin in 100 Million Th. Wasser ist die Färbung noch zu erkennen. Die Theerfarbstoffe sind weiter darum sehr beliebt, weil die Mehrzahl s. g. substantive Farben darstellt, d. h. solche, welche Seide und Wolle unmittelbar, ohne Beize färben. Schattenseite gegenüber anderen Farbstoffen ist die verhältnissmässig geringe Wiederstandsfähigkeit gegen Licht und Luft. Dies gilt namentlich für die vom Benzol sich herleitenden Verbindungen. Die Naphtalinfarbstoffe sind beständiger als die des Anilins und Phenols, werden aber noch erheblich vom Alizarin, welches den echtesten pflanzlichen Farbstoffen ebenbürtig ist, übertroffen. — Die Theerfarbstoffe finden demgemäss ausgedehnte Verwendung in der Zeugfärberei und im Zeugdruck (namentlich für Frauenstoffe), ferner zum Färben von Leder, von Papier (Tapeten), zum Bemalen und Färben von unzähligen Genuss- und Gebrauchsgegenständen des täglichen Lebens.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Die aus dem Steinkohlentheer abgeschiedenen **Kohlenwasserstoffe**: (Benzol C_6H_6, Toluol $C_6H_5CH_3$, Naphtalin $C_{10}H_8$, Anthracen $C_{14}H_{10}$), Phenole (C_6H_5OH nebst Homologen, Bd. I, 91) und die in den Hauptbetrieben (z. B. Fuchsinfabrikation) gewonnenen Nebenprodukte (z. B. für die Darstellung von Blau und von Safranin).

Hülfsrohstoff. Zum *Nitriren* **Salpetersäure** (und Schwefelsäure); zum *Amidiren* **Eisen, Zinn, Zink, Salzsäure, Essigsäure**, zum *Sulfuriren* engl. **Schwefelsäure** und **Schwefeltrioxyd**; ferner **Alkalisalze** u. a.

Fabrikation. Uebersicht. Die Hauptumsetzungen in der Fabrikation der Farbstoffe sind: 1) Nitrirungen z. B $C_6H_5 . H + NO_2 . OH = C_6H_5 . NO_2 + H_2O$. 2) Amidirungen z. B. $C_6H_5 . NO_2 + H_6$ nasc. (Eisen und Essigsäure, Zinn und Salzsäure u. s. w.) $= C_6H_5 . NH_2 + 3 H_2O$ und 3) Sulfurirungen (hauptsächlich zur Ueberführung von unlöslichen Verbindungen in in Wasser lösliche verwandt) z. B. $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + SO_2(OH)_2 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 . SO_2OH + H_2O$. — Die Abscheidung der in Wasser löslichen Farbstoffe geschieht allgemein durch Kochsalz (Aussalzen), da dieselbe in Kochsalzlösungen meist unlöslich sind. — Bei der Darstellung der substituirten Rosaniline wird das ältere Verfahren, die Substitution im Rosanilin vorzunehmen, mehr und mehr durch das wirthschaftlichere verdrängt, die Substitutionsbestandtheile zuerst (in das Anilin) einzufügen und dann die Bildung des (substituirten) Rosanilins (durch Oxydation) vorzunehmen (man spart dadurch an Jod und schont die Gesundheit der Arbeiter, Vermeidung der Arsensäure).

Ausführung. Bei dieser haben die Apparate in den letzten Jahren wesentliche Verbesserungen erfahren, man arbeitet meist in emaillirten, gusseisernen Gefässen. Sehr allgemein werden mechanische Rührwerke angewendet. Das Erhitzen geschieht je nach den Umständen auf freiem Feuer oder im Oelbade, oder mit direkten oder indirekten Dampfe. Zur Condensation flüchtiger Produkte sind die offenen Reaktionsgefässe mit einfachen Kühlapparaten oder Cohobirvorrichtungen versehen. — Zum Transportiren von Flüssigkeiten dienen entweder Pumpen oder Montejus, die theils mit gespanntem Dampfe, theils mit comprimirter Luft arbeiten. — Zum Filtriren und Auswaschen von Niederschlägen finden die Filterpressen immer mehr Eingang; auch Centrifugen zum Entfernen der Mutterlaugen sind vielfach im Gebrauche.

Aufsicht. Man findet zur Erkennung und Unterscheidung der hier in Betracht kommenden Verbindungen zahlreiche Methoden und Reaktionen angegeben. Dieselben sind aber so mannigfaltig und besitzen keinen so zweifellosen und erprobten Werth, dass wir glauben uns auf einen Hinweis (Bolley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen 436 ff.) beschränken zu sollen.

Anilinfarbstoffe.

Uebersicht.

Die Anilinfarbstoffe sind insgesammt Abkömmlinge des Rosanilins $C_{20}H_{19}N_3$. Bei der Fabrikation geht man jedoch in neuerer Zeit nicht immer von dem Rosanilin aus. Für sämmtliche Anilinfarbstoffe bildet indess den Ausgangspunkt

das Anilinöl, ein Gemisch von Anilin $C_6H_5.NH_2$, Ortho- und Paratoluidin $C_6H_4.CH_3.NH_2$. — Die Darstellung des Anilinöls ist daher im folgenden zunächst besprochen. An dieselben reiht sich die Besprechung der rothen Anilinfarbstoffe: Fuchsin und Safranin, dann folgt die der blauen, die der violetten, der grünen und braunen.

Anilinöl.

Allgemeines. Statistisches. Die Produktion betrug im Jahre 1873 in Deutschland 1250 t. Sie hatte sich seit 1867 fast verdreifacht; noch 500 t Anilinol mussten für die einheimische Farbenfabrikation vom Auslande bezogen werden. — Der Preis des Anilinöls ist von 9,6—14,4 *M* für d. kg (1862) auf 3,20 *M* (1877) gefallen.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Anilinöl d. h. ein Gemisch von wesentlich Anilin $C_6H_5NH_2$, (flüssig, Sdp. 184,5°) Paratoluidin $C_6H_4.CH_3NH_2{}^p$ (Schmp. 45°, Sdp. 198°) und Orthotoludin $C_6H_4.CH_3.NH_2{}^o$ (flüssig, Sdp. 199,5°). Das Mengenverhältniss dieser Bestandtheile ist je nach der Verwendung ein verschiedenes. [Als Anilinöl für Schwarz wird z. B. von Meister, Lucius und Brüning chemisch reines Anilin geliefert.] Je nachdem Anilin oder die Toluidine vorherrschen, unterscheidet man wohl zwischen dem niedriger siedenden, leichten Oele und dem höher siedenden, schweren Oele.

Der niedrige Siedepunkt eines Anilinöls braucht nicht von dem Vorherrschen des Anilins in demselben herzurühren, er kann auch von Verunreinigungen, namentlich von Kohlenwasserstoffen, welche der Nitrirung entgangen sind, ferner von Diaminen (durch Reduktion von mehrfach nitrirten Kohlenwasserstoffen, welche bei der Nitrirung entstanden) von Acetanilid, Acettoluid, Aceton u. anderen unbeabsichtigten Nebenprodukten der Fabrikation herstammen. — Ein Gemenge von 2 Molekülen Anilin und 1 Moleküle Toluidin siedet beständig bei 187°—188°, ein solches von 2 Molekülen Toluidin und 1 Mol. Anilin bei 192—193°.

Die leichten Oele werden zur Darstellung von Anilinroth, die schweren zu der von Anilinviolett und Anilinblau verwandt.

Ausser den Gemischen der 3 Amide (Anilinöl) kommen auch, aber in weit geringerer Menge, die mehr oder weniger reinen Verbindungen: Anilin, Paratoluidin, Orthotoluidin (Pseudotoluidin), bzgw. ein Gemenge der beiden letzteren (Toluidin) in den Handel. [Coupiers Verfahren s. u. geht von den reinen Verbindungen aus.] Reines Paratoluidin ist auch zur Erzeugung von Ditolylamin $(C_6H_4.CH_3)_2.NH$, welches den Rohstoff zur Fabrikation eines blauen Farbstoffs bildet, erforderlich.

Nebenerzeugnisse: 1) Salpetersäurehaltige Schwefelsäure. Dieselbe geht in die Fabriken von englischer Schwefelsäure in denen man sie den Gloverthurm (s. d.) durchfliessen lässt. 2) Ferroacetate $(CH_3CO.O)_2$ Fe u. a; dieselben werden verloren gegeben.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Benzol (des Handels auch Benzin genannt, ein Gemisch von Benzol C_6H_6, Toluol, $C_6H_5.CH_3$ und höheren Homologen (Bd. I, 91). Man unterscheidet hochgradiges Benzol, welches grossere Mengen, und tiefgradiges, welches kleinere Mengen von den höheren Homologen des Benzols enthalt. Die hochgradigen Benzole werden zur Fabrikation des Anilinols für die Darstellung von Anilinroth verwendet, die tiefgradigen liefern ein Anilinöl, welches zur Darstellung von Blau und zur Diphenylaminfabrikation dient.

Hülfsrohstoff. 1) Salpetersaure (40° B.), 2) engl. Schwefelsaure (66° B.), 3) Eisenfeilspähne, 4) Essigsaure (30, auch 36—40 Proc.) oder meist Salzsaure.

Fabrikation. Uebersicht. Die Fabrikation zerfällt in 2 Abschnitte; zunächst wird das Benzol (Gemenge von Benzol und Homologen) durch Behandlung mit Salpetersäure (40° B.) bzw. mit einem Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure nitrirt: z. B. $C_6H_6 + NO_2.OH = C_6H_5.NO_2 + H_2O$ [Coupier zerlegt das Benzol des Handels durch fraktionirte Destillation zunächst in die einzelnen Kohlenwasserstoffe und nitrirt, amidirt u. s. w. die einzelnen Theile für sich.] Darauf amidirt man die Nitroverbindungen durch nascirenden Wasserstoff z. B. $C_6H_5.NO_2 + 3H_2 = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O$. Die Erzeugung des Wasserstoffs geschieht gegenwärtig allgemein durch Essigsäure (30—40 Proc.) und Eisenfeilspähne. Man soll in vielen Fabriken auch erfolgreich Salzsäure an Stelle der Essigsäure verwenden. [Von verschiedenen Seiten wird behauptet, dass im Grossen überhaupt von Anfang an allgemein mit Salzsäure, niemals mit Essigsäure gearbeitet sei.] — Nach vollendeter Amidirung werden das Anilin, Toluidin u. s. w. abdestillirt.

Nitrirung. Um der Bildung höher nitrirter Verbindungen, welche bei einem Ueberschuss von Säure anfangs entstehen würden, vorzubeugen, nimmt man einen Ueberschuss von Benzol und entfernt nachher den beim Nitriren nicht angegriffenen Theil mittelst Wasserdampfs, welcher durch die Masse hindurchgeleitet wird und fast nur Benzol (sehr wenig Nitrobenzol) mit fortreisst. Die Nitrirung geht beim Toluol leichter von statten als beim Benzol; sie erfolgt dort schon bei gewohnlicher Temperatur. Es entstehen dabei bekanntlich zwei isomere Nitrotoluole, ein in farblosen Prismen krystallisirendes, bei 54° schmelzendes, bei 236° siedendes (Paranitrotoluol) und ein flüssiges, bei 222—223° siedendes (Orthotoluol). Man hat es in der Hand das eine oder das andere vorherrschend zu erzeugen; arbeitet man nämlich

bei möglichst niedriger Temperatur und verwendet rauchende Salpetersäure, so bildet sich vorherrschend die Paraverbindung, verwendet man dagegen Salpeterschwefelsäure und nitrirt bei etwas höherer Temperatur, so entsteht vorherrschend Orthonitrotoluol. — Die Nitroverbindungen werden vor der Amidirung mit Wasser und verdünnter Sodalauge gewaschen. — Die Ausbeute an Nitroprodukten entspricht fast der Theorie (130—135 Proc. vom angewandten Benzol).

Amidirung. Bei dieser muss man zwischen dem französischen (älteren) und dem englischen Verfahren unterscheiden, das letztere ist am meisten verbreitet. Nach der französischen Methode wird eine grössere Menge von Essigsäure angewandt als bei der englischen (auf 100 Th. Nitrobenzol 60—65 Th. Säure) und 150 Th. Eisendrehspähne. Man vollzieht die Reduktion und die Destillation in getrennten Apparaten, das gebildete Anilin wird über freiem Feuer abdestillirt. — Beim englischen Verfahren verwendet man auf 100 Th. Nitrobenzol 200 Th. Eisendrehspähne und nur 5—10 Th. Essigsäure. Dies wird dadurch ermöglicht, dass dieselbe Menge Essigsäure in ununterbrochener Folge mehreremale (theoretisch unbegrenzt) wirken kann. Bei der Berührung der Säure mit dem Eisen wird nämlich unter Bildung von Ferroacetat Wasserstoff entwickelt (I) $2CH_3.COOH + Fe = H_2 + (CH_3.COO)_2Fe$. Indem das Ferroacetat nun reducirend auf Nitrobenzol wirkt, entsteht nebenbei auch Ferriacetat: $(CH_3.COO)_3Fe$. Vorwiegend reducirt natürlich der Wasserstoff das Nitrobenzol (s. o.). Das gebildete Anilin zerlegt nun die Eisenacetate, schlägt die Basen (Eisenoxyd und -oxydul) nieder und verbindet sich mit Essigsäure (II) $(CH_3.COO)_2Fe + 2C_6H_5NH_2 + H_2O = 2CH_3.COOH.NH_2.C_6H_5 + FeO$. Das Anilin-Acetat wird darauf wieder durch das im Ueberschuss vorhandene Eisen zerlegt. Es entsteht Anilin u. Wasserstoff (III) $2CH_3.COOH.NH_2.C_6H_5 + Fe = C_6H_5.NH_2 + (CH_3.COO)_2Fe + H_2$. Das Ferroacetat wird von neuem durch Anilin zerlegt (II) und das Spiel beginnt mit derselben Menge Essigsäure von Neuem. — Die beiden isomeren Toluidine sollen (?) dadurch von einander getrennt werden können, dass man das Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und einige Zeit kocht. Dabei soll sich nur die Paraverbindung fest mit der Schwefelsäure verbinden, so dass durch Wasserdämpfe nur das Orthotoluidin übergerissen wird. Das zurückbleibende Parasalz lässt sich durch Behandlung mit Alkalien leicht zerlegen. (?)

Ausführung. *Nitrirung.* Dieselbe geschieht in gusseisernen Gefässen von verschiedener Form und Grösse. Am meisten gebräuchlich sind die kleineren (von Perkin), weniger gebräuchlich dampfkesselartige (von Nicholson u. A.). Der von Perkin angegebene Apparat besteht aus einer Reihe von nebeneinander aufgestellten, gusseisernen kesselförmigen Mischgefässen, von denen jedes 200—400 l fasst und die Verarbeitung von ungefähr 80 kg Benzol gestattet. Mitunter besitzen die Mischgefässe auch Cylinderform mit flachem Boden. Ueber den Gefässen läuft eine Welle hin, welche Rührer, die sich in jedem Kessel befinden, in Bewegung setzt. Am Boden eines jeden Gefässes ist eine

Abflussoffnung angebracht. Den Verschluss bildet ein mit überstehendem Rande genau eingepasster, gusseiserner Deckel mit mehreren Oeffnungen, welche zur Materialzufuhr, für die Rührerstange und zum Entweichen der Gase dienen. Auf der Zufüllöffnung für die Säure sitzt gewöhnlich eine Art Ballon, welcher mit trichterförmiger Verengung nach unten und zuweilen mit einem Hahne versehen ist. Der Rührer wird durch eine Buchse mit hydraulischem Verschlusse (gewöhnlich durch Nitrobenzol) in den Deckel eingelassen. Der Rand des Deckels ist nach oben gebogen,

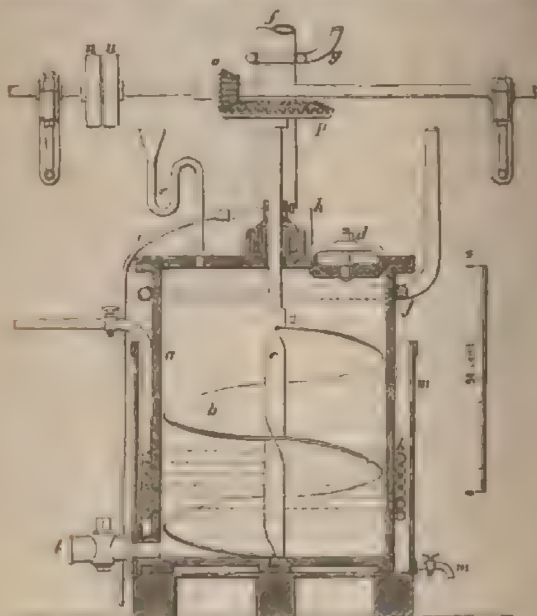


Fig. 38.

um den letzteren mit einer Wasserschicht, zur Verdichtung des etwa verflüchtigten Benzols, bedecken zu können. Man legt auch (in französischen Fabriken) rings um den oberen Theil des Gefässes, ein mit vielen kleinen Löchern versehenes Rohr, aus dem Wasser in vielen feinen Strahlen über die Wände des Kessels hinabfliesst. In manchen französischen Fabriken sind auch noch weitere Abschlussvorrichtungen angebracht. — Durch ein in seinem oberen Theile spiralförmiges, in ein Kühlgefäss führendes Rohr entweichen die Dämpfe, werden hier aber wieder verdichtet und fliessen in das Nitrirungsgefäss zurück. Fig. 38 zeigt einen in französischen Fabriken gebräuchlichen Apparat (nach Girard und de

Laire). *a* ist ein gusseiserner Cylinder, *b* ein schneckenförmiges Rührwerk, *c* die Welle desselben, *d* Mannloch, zum Eintragen der festen Stoffe, *e* Einfüllrohr für die flüssigen Stoffe, *f* Abzugsrohr fur die bei der Reaction entwickelten Dämpfe und Gase. Aus *g* ergiesst sich ein Regen von kaltem Wasser auf die Wandungen von *f*, s. o.; es sammelt sich dann in *h* an und fliesst durch *i* ab. In gleicher Weise werden die Wandungen des Cylinders *a* von *j* aus gekuhlt, ein Schlangenrohr *k* gestattet den Cylinder zu erwarmen. *l* ist die Oeffnung zum Herausziehen der Stoffe, der Hahn *m* dient zum Ablassen des in *m'* angesammelten Wassers. *n n*, *o*, *p* vermitteln die Uebertragung der bewegenden Kraft auf das Rührwerk. – Beim Betriebe wird das Mischgefass zunachst mit Benzol beschickt und darauf (unter fortwährender Bewegung des Ruhrers) die Saure langsam zugesetzt. Man lasst den Rührer so lange in Thatigkeit, bis keine Reaktion mehr stattfindet. Hat sich die Flüssigkeit entfarbt und in zwei Schichten ubereinander gelagert, so ist der Vorgang beendigt. Nun wird zur völligen Abscheidung der Nitroverbindungen Wasser eingeführt und der Inhalt durch die am unteren Theile des Kessels oder Cylinders befindliche Oeffnung abgelassen. Zuerst läuft die mit etwas Salpetersäure und Benzol verunreinigte Schwefelsäure ab, dann das Nitroprodukt.

Nicholson benutzt stehende (vertical aufgestellte), cylindrische Dampfkessel. — Die Société „Phényline" in Paris wendet horizontal geneigte an. Die Apparate sind mit den erforderlichen Oeffnungen zum Aus- und Eintritte der Stoffe versehen, übrigens dicht verschlossen. Sie stehen mit einem Koksthurme aus Steingut in Verbindung, durch welchen die sich im Kessel entwickelnden Dampfe und Gase mittelst einer Saugpumpe hindurch gesogen werden. Die Koksstucke sind zur Absorption der Stickstoffsauerstoffverbindungen mit Schwefelsäure getrankt. Zwischen dem Kessel, dem Thurme und den Saugpumpen hat man geeignete Behalter zum Verdichten der entweichenden Saure- und Benzoldampfe angebracht. Beim Betriebe wird das Benzol zunachst in den Kessel eingefullt, die Sauremischung fliesst nach und nach zu. Man kann über 300 kg Benzol auf einmal verarbeiten und wenn für den gleichmässigen Verlauf der Reaktion und das bestandige Absaugen der gebildeten Stickstoffsauerstoffverbindungen gesorgt wird, so bietet nach Beendigung des Vorganges das Ablassen der Saure und des Nitrobenzols für die Arbeiter keine Unbequemlichkeit.

Das Waschen des fertigen Nitrobenzols geschieht durch einen bestandigen Wasserstrom. Ein Uebelstand, namentlich bei den alteren, vertikalen Apparaten ist die Gefahr, dass die beiden Rohstoffe (Benzol und Saure) sich ubereinander schichten und somit eine bestandige Einwirkung auf einander verhindert wird. Man sucht dem durch Rührwerke zu begegnen.

Amidirung. Dieselbe zerfällt in den Reduktionsprocess, die Abscheidung des fertigen Anilins durch Destillation und dieTrennung des Anilins von dem mit ihm überdestillirten Wasser. Statt bei der Abscheidung des Anilins die

ganze Menge des gebildeten Anilins mit Wasserdämpfen überzudestilliren, kann man auch vorher einen grossen Theil durch Decantiren trennen. Soll dieses geschehen, so sind die Apparate in verschiedener Höhe mit Hähnen versehen. Das gebildete Anilinacetat wird mit Natriumcarbonat bis zur vollständigen Umwandelung versetzt und, nachdem tüchtig umgerührt ist, der Ruhe überlassen, das in Freiheit gesetzte Anilin sammelt sich auf der Oberfläche, wird abgelassen und rectificirt (destillirt). Man spart dadurch an Brennstoff, erhält eine bessere Ausbeute und kann schneller arbeiten.

Reduktion und Destillation. Der Reduktionsapparat besteht beim französischen Verfahren aus einem stehenden, gusseisernen Cylinder, in dessen Deckel sich gut verschliessbare Oeffnungen zur Einführung der Rohstoffe und ein Abzugsrohr für die sich entwickelnden Dämpfe befinden. Am unteren Theile des Cylinders ist eine Thür angebracht, um das fertige Erzeugniss entfernen zu können. In der Mitte des Deckels befindet sich eine Rührwelle, die durch Menschen oder Maschinenkraft in Bewegung gesetzt wird. Fig. 39 stellt einen in französischen Fabriken gebräuchlichen Apparat dar. *a a'* bezeichnet den Cylinder aus Gusseisen, derselbe besteht aus 2 Theilen (*a*, *a'*), *b b* ist das Rührwerk, *c* die Welle dazu. Dieselbe ist hohl, um den Dampf, welcher bei *d* ein-, bei *e*, *e*, *e* austritt, in den Apparat einzuführen. *f f* sind Mannlöcher. Durch *g* werden die festen Stoffe, durch *g'* aus dem Behälter *h* die flüssigen eingeführt; *i* und *i'* sind Röhren, welche die bei der Reaktion entwickelten Gase und Dämpfe in eine Kühlschlange führen. *j* bedeutet das Dampfzuführungsrohr, welches durch den Hahn *k* mit der hohlen Welle *c* verbunden ist; *l l* und *m*, *n* vermitteln die bewegende Kraft auf das Rührwerk. — Betrieb. Zunächst trägt man das Nitrobenzol, dann die Eisenspähne ein, darauf wird die Essigsäure bzgw. Salzsäure entweder auf einmal oder nur zur Hälfte zugegeben, die andere Hälfte führt man dann nach 12 Stunden ein. Nach Verlauf einer Stunde (vom Beschicken des Apparates an ge-

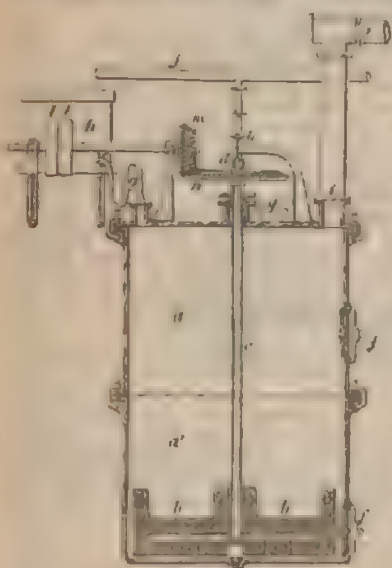


Fig. 39.

rechnet) erfolgt unter Aufbrausen und Wärmeentwickelung eine starke Reaktion. Ist diese vorübergegangen, so bewegt man die Masse etwas mit dem Rührer, wodurch die Reaktion wieder beginnt. Dies wird so oft und in stärkerem Masse wiederholt, als die Reaktion und Erwärmung nochmals eintritt. Nach 36—48 Stunden ist dieselbe beendet. — Die erhaltene teigförmige Masse wird, um das Anilin abzudestilliren, in horizontal liegenden, halbcylindrischen Retorten durch direkte Feuerung erhitzt. Zur Verhütung einer zu starken Erhitzung sind die Retorten am Boden mit einer Backsteinschicht versehen. Die zu Anfang übergehenden Dämpfe enthalten etwas Nitrobenzol und werden daher wieder zurückgegeben, oder man leitet sie in einen zweiten Reduktionsapparat, wo das noch unzersetzte Nitrobenzol der Einwirkung von Eisen und Essigsäure nochmals ausgesetzt wird.

Beim englischen Verfahren besteht der Apparat zur Reduktion und Destillation aus einem stehenden, gusseisernen Cylinder (1 m Durchmesser, 2 m Höhe). Der Deckel ist auf dem vorspringenden Rande aufgeschraubt. In demselben befinden sich geeignete Oeffnungen zum Eintragen der Rohstoffe, zum Entweichen der Dämpfe und eine Rührvorrichtung. Für die Einführung des Eisens und das Herausziehen des Rückstandes sind an den Wänden des Cylinders 2 Oeffnungen angebracht. In dem unteren Theile des Cylinders befindet sich die Einrichtung zum Einströmen des Dampfes. — Betrieb. In der Regel bringt man zuerst das Eisen und die Essigsäure bzgw. Salzsäure in den Cylinder und giesst dann einen Theil des Nitrobenzols (ungefähr 20 kg) hinzu. Andere Fabriken tragen das Nitrobenzol und Eisen auf einmal ein und lassen die Essigsäure allmählich nachfliessen. Die anfangs stürmische Reaktion wird später durch den Rührer unterstützt. Nach Vollendung der Amidirung lässt man, um das Anilin abzudestilliren, Wasserdampf durchströmen. Die Dampfmenge wird so regulirt, dass auf 1 Theil Anilin ungefähr 14 Gewichtstheile Wasser sich verdichten und auch noch unreducirtes Nitrobenzol übergeht; die zuerst auftretenden (nitrobenzolhaltigen) Dämpfe werden, wie bei dem französischen Verfahren, verflüssigt und wieder in den Cylinder zurückgeführt.

Die Trennung des Anilins von dem mit ihm überdestillirten Wasser geschieht durch Abhebern. Um die vom Wasser gelösten Anilinmengen (2 Proc. von der Ausbeute) zu gewinnen, versetzt man das Wasser mit Kochsalz, wodurch, da Anilin in Natriumchloridlösung unlöslich ist, die Abscheidung erfolgt. Vortheilhafter jedoch salzt man nicht aus, sondern zieht das anilinhaltige Wasser nur ab und verwendet es wieder zum Speisen des Kessels, das vom Wasser gelöste Anilin wird so immer wieder in den Kreislauf der Fabrikation zurückgeführt.

Fuchsin.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Fuchsin. Azalein, Magentaroth, Solferinoroth, Chyralin, Rosein, Ery-

throbenzin, Anilinroth, Rubianit, Harmalin: Rosanilinchlorid. Geringere Sorten Fuchsin gehen unter dem Namen Cerise. Rubin ist die Bezeichnung für ganz arsenfreies (mit Hülfe von Mercuronitrat dargestelltes) Fuchsin.

Beschaffenheit und Zusammensetzung. Das Fuchsin bildet kleine rhombische Tafeln, von prachtvoller, metallisch grüner Farbe und starkem Glanze; es ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Salzlösungen, leicht, mit intensiv rother Farbe in Alkohol. Zusammensetzung: $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$. [In England soll (Wagner) das essigsaure Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3 . C_2H_4O_2$ an Stelle des salzsauren als „Fuchsin" verwandt werden.] Die Fuchsine des Handels sind Gemische der beiden isomeren und isomorphen Verbindungen, bei denen sich im Rosanilin im einen Falle da Orthotoluidin befindet, wo im anderen Paratoluidin steht. Ueber die Constitution s. allgem. Th. d. Abschn. S. 518. Das Fuchsin des Handels ist häufig verunreinigt durch Harze, Arsen u. s. w. — Das Rosanilin kann sich auch mit 2 Mol. und mit 3 Mol. Säure verbinden. Beide Salze sind sehr unbeständig, zerfallen mit viel Wasser; das mit 2 Mol. ist schwierig darzustellen; das mit 3 Mol. bildet gelbbraune Nadeln.

Verwendung. Fuchsin dient in der Zeug-, namentlich der Seidenfärberei, ferner für ordinaire Teppiche, Tischdecken, Möbelstoffe, Tapeten, Buntpapiere u. s. w. Zum Färben von Speisen und Kinderspielwaaren dient vorzugsweise das Rubin (s. o.)

Nebenerzeugniss. 1) Phosphin, Granat oder gelbes Fuchsin, ein Gemisch von Rosanilin- und Chrysanilinchlorid ($C_{20}H_{17}N_3 . HCl$) ein rother Farbstoff, welcher gegenüber reinem Rosanilin, dem ein violetter Ton eigen, eine mehr rothe Schattirung besitzt. Es wird in der Färberei benutzt. 2) Mauvanilin, $C_{19}H_{17}N_3$, ein blauer (rothvioletter?) Farbstoff, welcher in der Färberei verwandt werden soll. 3) Ein kastanienbrauner Farbstoff, welcher Wolle direkt färbt. 4) Ein Gemenge von Anilin und Pseudotoluidin, welches sich während der Fabrikation der Einwirkung entzog (abdestillirte) und den Rohstoff zur Darstellung von Blau und von Saffranin bildet. — In vielen Fuchsin-Fabriken wird auch Rosanilin, die freie Base $C_{20}H_{19}N_3 . H_2O$ für die Fabrikation von Anilinblau dargestellt. Es bildet farblose Nadeln oder Tafeln, die sich an der Luft rasch roth färben, es ist in Aether unlöslich, in Wasser wenig, in Alkohol etwas leichter löslich.

Abfall. Ein Gemenge von Natriumarseniat und -arsenit, dessen „Regenerirung" (s. u.) noch nicht befriedigend geglückt ist.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Anilinöl, d. h. ein Gemenge von Anilin und Para- (bezw. Ortho-) Toluidin. Der

Umstand, dass das Anilinol nicht, wie die Theorie der Fabrikation dies erfordert, auf 2 Molekule Toluidin 1 Molekül Anilin enthalt, ist dem Betriebe nicht hinderlich, da innerhalb desselben stets eine gewisse Menge Anilin entweicht und daher einen an Toluidin reicheren Rohstoff zurücklässt.

Hülfsrohstoff. Je nach dem angewandten Verfahren, Arsensäure, Nitrobenzol oder Quecksilbernitrat. Die Arsensäure wird in der Regel in Syrupform (mit 72 bis 75 Proc. As_2O_5) angewandt. Man macht die Lösung möglichst concentrirt, aber nicht so stark, dass sich z. B. bei Wintertemperatur Krystalle ausscheiden. Man stellt sie entweder durch Oxydation der pulverisirten arsenigen Saure mit Salpetersaure und Eindampfen in geschlossenen Gefassen mit Abzugsrohr dar, oder durch Oxydation der arsenigen Saure mittelst Chlor. In diesem Falle löst man die arsenige Saure entweder in Chlorwasserstoffsaure oder suspendirt sie in Wasser, leitet dann Chlor ein und dampft die Flüssigkeit zuletzt ein. — Nitrobenzol, Mirbanöl $C_6H_5 . NO_2$ ist eine hellgelbe, dem Bittermandelöl ahnlich riechende (und daher an Stelle dieses in der Parfümerie verwandte) Flüssigkeit. Ganz rein besitzt es 1,2° sp. Gew. und 205° Sdp. Man verwendet das in der Anilinfabrikation gewonnene Gemisch von Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w. s. S. 523.

Fabrikation. Uebersicht. Das Verfahren besteht in der Oxydation eines Gemenges von Anilin, Paratoluidin oder Ortho- (Pseudo-) toluidin. — Von den vielen in Vorschlag gebrachten Oxydationsmitteln wurde bis vor kurzem ausschliesslich die Arsensäure (Girard de Laire, Medloc) und zur Herstellung ganz arsenfreien Fuchsins Quecksilbernitrat verwandt. In neuerer Zeit beginnt man immer mehr Nitrobenzol (Coupier) zu benutzen. Die Beseitigung der Arsensaure, deren Wiedergewinnung aus den Rückstanden bislang noch nicht gewinnbringend ermöglicht wurde, ist nicht nur aus wirthschaftlichen Gründen zu erstreben, sondern auch weil die Gesundheit der Arbeiter dadurch gefahrdet ist und das Produkt unvermeidlich Arsen enthält.

Arsensäureverfahren. Dasselbe zerfallt in folgende Abschnitte: 1) Darstellung eines Rohproduktes durch Erhitzen von Anilinöl mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge einer Lösung von Arsensaure (75 Proc.), 2) die Auslaugung der Schmelze mit Wasser, 3) Reinigung der Lösung durch Decantirung, 4) Ueberfuhrung des arsensauren und arsenigsauren Rosanilins in das salzsaure Salz und gleichzeitige Abscheidung des letzteren durch Natriumchlorid (auf 10 kg Schmelze 15 kg Kochsalz), 5) Umkrystallisation des Rosanilinchlorids aus Wasser, 6) Verarbeitung und Verwerthung der Fabrikationsnebenprodukte und Abfalle (s. Ausführung).

Oxydation mittelst Nitrobenzol. Dieselbe erfolgt nicht unmittelbar durch die Nitrogruppe des Nitrobenzols, sondern durch die Vermittelung von Eisen, welches man deshalb zusetzt. Dieses entzieht

der Nitrogruppe zunächst den Sauerstoff und wird nachher wieder reducirt. Am Ende des Processes ist die Gesammtmenge des Eisens in Oxyd übergeführt, aber im Verlaufe des Vorgangs und bei der hohen Temperatur, bei der sich derselbe vollzieht, muss man annehmen, dass Eisenchlorür vorhanden sei und abwechselnd reducirt und wieder erzeugt werde. Es ist auch möglich, dass sich bei der Reaktion ein Azoderivat des Toluidins, entsprechend dem Amidoazobenzol oder dem Amidoazonaphtalin bilde, welches sich bei Gegen-

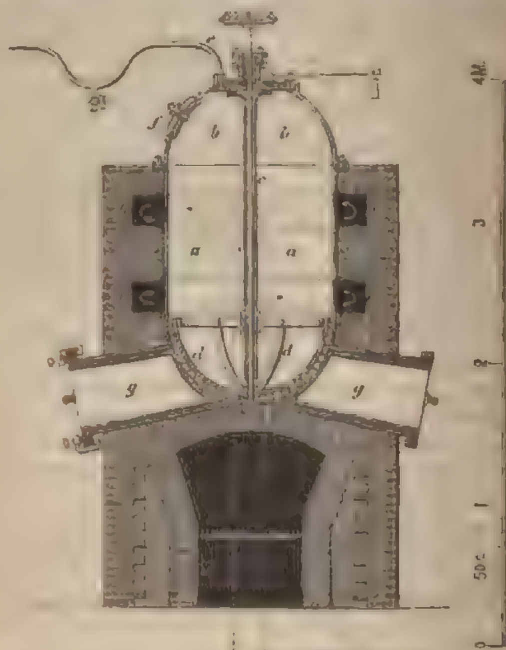


Fig. 40.

wart eines Ueberschusses von Anilin in Rosanilin verwandeln würde $C_{14}H_{15}N_3$ (Amidoazotoluol) + $C_6H_7N.HCl$ (Anilinchlorid) = $C_{20}H_{19}N_3$ (Rosanilin) + NH_4HCl. — Das *Quecksilberverfahren* gleicht fast dem mit Arsensäure. Es findet eine Reduktion bis zu Quecksilber, welches sich nachher in der Schmelze findet, statt. Die beim Vorgang entweichenden Stickstoff-Sauerstoffverbindungen werden aufgefangen und verwerthet. — Die *Ausbeute* beträgt 33 Proc. (höchstens 40 Proc.) vom angewandten Anilinöl.

Ausführung. *Arsensäure-Verfahren.* (Die folgende

e.
Destillat

nilin,
sten abscheidet]
ilin, Natrium-
t)

strirt

γ.
Lösung
ares Anilin, Natriumarseniat und
-arsenit)

em Ueberschuss von Kalk versetzt
und destillirt

α.
stand

β.
Destillat
(Anilin und wässrige Anilinlösung)

durch Abheben getrennt

γ.
Rückstand
(Anilin) geht beim
nächsten Rundgang
zurück nach a.

d.
Lösung
(wässriges) Anilin,
wird beim nächsten Rundgange
zum Auslaugen der Rohschmelze
d. verwandt.

ε.
cium-
it und
eniat
fall)

e.
Anilin u. Toluidin (geht in die
Fabrikation von
Saffranin.)



Beschreibung soll nur ein Beispiel der mannigfachen Erfahrungsweisen liefern. (siehe auch die eingelegte Tabelle, auf welche die hier im Texte eingefügten Buchstaben hinweisen.) Die früher geübten, gegenwärtig nicht mehr im Betrieb befindlichen Verfahren, bei denen man mit erheblichem Verluste arbeitete und die Gesundheit der Arbeiter in hohem Grade schädigte, sind hier nicht berücksichtigt worden. In geheizte, gusseiserne, cylindrische Kessel von ungefähr 2500 bis 4000 l Inhalt werden 1000 kg Anilinöl (a) und 1500 kg einer sehr koncentrirten Lösung von Arsensäure (75 Proc.) (b) gebracht. Der Kessel ist mit einem, während des Vorgangs beständig bewegten Rührwerke und mit einem gekühlten Ableitungsrohre für die abdestillirenden Wasser- und Anilindämpfe, sowie mit einer Einrichtung zum Einleiten von Dampf versehen. Fig. 40 veranschaulicht den Apparat. *a, a* ist die Retorte, *b, b* der Helm dazu, *c* die hohle Axe des Rührwerks *d*. Der Dampf tritt aus *e* durch *c* in den Apparat ein; *f* ist ein Mannloch, *g, g* sind Oeffnungen zum Herausziehen des Fuchsins, *h, h, h, h* bedeuten Kanäle, in denen heisse Luft circulirt; sie können, wenn der Apparat abgekühlt werden soll, geöffnet werden. Man erhitzt 7—10 Stunden lang auf 190—200°; häufig wird auch auf freiem Feuer gearbeitet. Wenn ungefähr die Hälfte des Anilin überdestillirt ist, wird das Feuer entfernt und fortwährend gerührt, wobei der Process sich beendigt. Dieser Punkt ist eingetreten, wenn eine Probe nach dem Erkalten sich spröde zeigt, dann wird, um die Masse zu „hydratisiren“ und flüssig zu machen, nach und nach die dazu erforderliche Menge Wasser in den Kessel gegeben. Hierauf schafft man die Masse (d) durch gepressten Dampf in grosse geschlossene Kessel (Inhalt: 6000 l), in welche sodann ungefähr 4000 l Wasser gefüllt werden. Durch Einleiten von Dampf von 5 Atmph. Druck wird die Temperatur auf 150° erhöht. In 4—5 Stunden ist die Auslaugung beendigt, die Lösung wird durch Filterpressen vom Rückstand (f) getrennt und fast noch kochend heiss (g) in grosse, offene Gefässe geführt, in denen sich die Temperatur bald auf 60—70° erniedrigt. Hier setzt sich ein violetter Farbstoff (n) ab, wodurch die Lösung schon eine Reinigung erfährt. Die klare Flüssigkeit (s) gelangt jetzt in die Krystallisationsgefässe, in denen die Ueberführung des Rosanilins in salzsaures Salz und die Abscheidung dieses letzteren stattfindet. In einigen Tagen hat sich dasselbe (r) auf der Oberfläche angesammelt. Man nimmt es heraus, und bringt die Flüssigkeit (o) in grosse Behälter, in denen sich noch etwas Farbstoff abscheidet. Das auskrystallisirte Rosanilinchlorid (r) wird nur zur Umkrystallisation in der 40—50fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und in zur Krystallisation geeignete Gefässe geschafft. Die schönsten Krystalle setzen sich an eingehängten Kupferstäben ab. Sie bilden das fertige Handelserzeugniss (t). Die am Boden sich absetzenden werden auf „Grün“ und „Blau“ s. u. verarbeitet. Die dann bleibende Mutterlauge (u) wird ausgesalzen, das dabei gewonnene Rosanilinchlorid (v) umkrystallisirt und mit t vereinigt. Die Salzlauge (w), welche noch einen gelben Farbstoff enthält, vereinigt man mit der gleichartigen (s). Der Filterrückstand wird mit der Rohschmelze verarbeitet. — Zur Dar-

stellung von freiem Rosanilin löst man das reine Chlorid (t) in dem 25—30fachen Gewichte Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit einem kleinen Ueberschusse von Natronlauge. Beim Erkalten scheidet sich das Rosanilin in wenig gefärbten Krystallen ab. — Die Kochsalzlaugen (w, und o) enthalten noch eine kleine Menge Rosanilin, einen gelben Farbstoff, Anilin, Natriumarsenit und -arseniat. Man fällt mit Soda und filtrirt ab. Der Niederschlag (x) enthält Rosanilin und Chrysanilin. Er wird in kochendem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Aus der Lösung fällt Kochsalz die Chloride (z) des Rosanilins und Chrysanilins (Phosphin, Granat oder Phosphin, Xanthin gelbes Fuchsin des Handels). Die von diesen Farbstoffen getrennte Lauge (y) enthält nun noch Anilinchlorid, Natriumarseniat und -arsenit. Zur Abscheidung des ersteren wird sie mit einem Ueberschusse von Kalk versetzt und destillirt; es geht eine milchige Flüssigkeit (β) über, aus der sich nach einiger Zeit die grösste Menge des Anilins (γ) absetzt. Die überstehende Flüssigkeit (δ) wird als Lösungsmittel für die spätere Rohschmelze gebraucht. — Der Destillationsrückstand (α) (Calciumarsenit und Arseniat) bildet den Abfall. — Den violetten Farbstoff (n), welcher sich beim Erkalten der Rohlauge absetzte, nimmt man in Wasser auf. Dabei löst sich das in ihm erhaltene Rosanilin (q) und wird an geeigneter Stelle in den Fabrikationsrundlauf geführt; es bleibt ein blauer Rückstand von Mauveanilin (p), welchen man in der Färberei benutzt. Der unlösliche Rückstand aus den Filterpressen (f) enthält etwas Humussubstanz, Mauveanilin, Anilinviolett und etwas Rosanilinarseniat und -arsenit. Die letzteren zieht man mit siedendem, salzsäurehaltigem Wasser aus, scheidet aus der Lösung (h) durch Kochsalz Rosanilinchlorid ab, krystallisirt wie oben um (m) und gewinnt so eine geringere Sorte Fuchsin. Der Rückstand (g) wird mit viel Salzsäure enthaltendem Wasser ausgekocht, die Lösung (k) filtrirt und durch Kalkmilch gefällt. Der Niederschlag, den man abfiltrirt, stellt ein Kastanienbraun (l) dar, welches Wolle direkt färbt; der Rückstand i ist Abfall.

Verfahren von Coupier. In emaillirte, gusseiserne Kessel (Inhalt 90 l), welche mit den geeigneten Oeffnungen, Abzugsrohren für die Dämpfe und mit Rührwerk versehen sind, bringt man 38 kg Anilinöl, 17—20 Nitrobenzol, 18—22 Salzsäure, 2 kg Drehspähne. Der Apparat wird 5 Stunden lang auf 180° erhitzt, gegen Ende des Processes verdickt sich die Masse (man muss rühren) und die Temperatur erhebt sich auf 190°. Die farbige Masse (Rohschmelze) wird mit Kellen auf Eisenbleche ausgeschöpft, sie enthält ungefähr noch 25 Proc. Anilin, welches zunächst abzuscheiden ist. Entweder löst man zu diesem Zwecke die Schmelze in Wasser, sättigt genau das Anilinchlorid mit Kalk und destillirt das Anilin ab, durch das gebildete Calciumchlorid ist das Rosanilinchlorid in dem Rückstande bereits abgeschieden worden, man nimmt dieses heraus, löst es in Wasser, filtrirt und lässt krystallisiren. Oder das Anilin wird dadurch aus der Rohschmelze abgeschieden, dass man die letztere zunächst in Wasser löst, das Rosanilin aussalzt und aus dem Filtrate das Anilin nach Zusatz von Kalk abdestillirt.

Saffranin.

Erzeugniss. Saffranin; es kommt in Gestalt einer rosarothen, etwas bräunlichen Paste, neuerdings fast ausschliesslich als Pulver in den Handel, liefert eine rosa ponceau-rothe, etwas scharlach-schattirte Farbe mit Dichroismus und hat in der Baumwollen- und Seidenfärberei den Saffran vollständig ersetzt. Die Zusammensetzung des Saffranins ist nach Hofmann und Geyger $C_{21}H_{20}N_4$. [Das Mauvein liesse sich demnach als ein Phenylsaffranin auffassen: $C_{21}H_{19}(C_6H_5)N_4$. Beim Erhitzen von Saffranin und Anilin entsteht ein violetter Farbstoff, der vielleicht Mauvein ist: $C_{21}H_{20}N_4 + C_6H_5NH_2 = C_{21}H_{19}(C_6H_5)N_4 + NH_3$]. Das Saffranin giebt mit Säuren Salze, die beim längeren Kochen zersetzt werden; die Mehrzahl dieser Salze ist in Wasser und in Alkohol löslich, dagegen unlöslich in Aether. — Vom Rosanilin ist das Saffranin leicht dadurch zu unterscheiden, dass koncentrirte Säuren die Schattirung des Farbstoffs in eine blaue überführen; während Rosanilin bei dieser Behandlung die Farbe welker Blätter annimmt.

Rohstoff. 1) Ein Gemenge von Anilin und Pseudotoluidin, welches innerhalb der Fuchsinfabrikation abdestillirt und dort als Nebenprodukt gewonnen wird (S. 530), 2) salpetrige Säure, 3) Arsensäure.

Fabrikation. **Uebersicht.** Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Gemisch von Anilin und Pseudotoluidin sucht man zunächst 1) Amidoazobenzol und die entsprechenden Abkömmlinge des Pseudotoluidins darzustellen. Z. B. (I) $2\,C_7H_9N$ (Pseudotoluidin) $+ NO.OH = C_{14}H_{15}N_3$ (Amidoazotoluol) $+ 2H_2O$. Es bilden sich bei diesem Vorgange ausserdem Diazobenzol, Diazoamidobenzol und die beiden entsprechenden Abkömmlinge des Pseudotoluidins. Z. B. $C_6H_5.NH_2.HCl + NO.OH = C_6H_5.N_2Cl + 2H_2O$. Bei weniger langer Einwirkung verläuft der Vorgang folgendermassen: $2C_6H_5.NH_2 + NO.OH = C_6H_4N_2.C_6H_5.NH_2 + 2H_2O$. Das gewünschte Amidoazobenzol entsteht erst aus dem Diazoamidobenzol durch s. g. Umlagerung. — Man kann die Diazotirung auch durch Einwirkung von Salpetrigsäure-Dämpfen auf das Gemisch der Basen bewerkstelligen. Die Salpetrigsäuredämpfe werden dann dadurch gewonnen, dass man Traubenzuckermelasse nach und nach in Salpetersäure einfügt. Bei der Benutzung dieses Verfahrens zur Diazoirung ist grosse Vorsicht erforderlich, um den Verlauf nicht zu weit gehen zu lassen. Die Temperatur darf 20–25° nicht übersteigen. — Die so erhaltenen Diazokörper des Benzols und Toluols werden 2) mit einem Ueberschusse des Gemisches von Anilin und

Pseudotoluidin versetzt und einer theilweisen Oxydation mittelst Arsensäure unterworfen Z. B. (II) [vergl. Gl (I) oben] $C_{14}H_{15}N_3 + C_7H_9N + O_2 = C_{21}H_{20}N_4$ (Saffranin) $+ 2\,H_2O$. Man lässt bei der Behandlung mit Arsensäure die Oxydation noch nicht soweit gehen, wie man sie nach Gl. II wünscht, sondern unterbricht den Vorgang, sobald die Masse sich in Alkohol mit violettrother Farbe löst. Dann wird sie mit Wasser ausgekocht, durch Filtration von den harzigen Beimengungen getrennt und mit Kaliumbichromatlösung so lange gekocht, bis sich die rothe Farbe schön entwickelt hat. Hierauf neutralisirt man mit Kalkmilch, wobei Calciumarseniat, -arsenit und Chromhydroxyd gefällt werden. Der Niederschlag ist durch nebenbei entstandenes Anilinschwarz gefärbt; er wird abfiltrirt, aus dem lebhaftroth gefärbten Filtrat fällt man dann das Saffranin mit Kochsalz. — Witt (Ztschr. f. d. chem. Grossg. II, 264) behauptet, die Oxydation des mit salpetriger Säure behandelten Gemisches von Anilin und Toluidin sei überflüssig; die Saffraninbildung erfolge schon durch blosses Erhitzen mit Salzsäure

Ausführung. 1) Die *Diazotirung* wird in grossen cylindrischen Gefässen aus emaillirtem Gusseisen, welche in kaltem Wasser stehen vorgenommen. Man rührt fortwährend beim Vorgange und sucht die Entwickelung von Stickgas möglichst zu vermeiden. 2) Die *Oxydation* findet in Kesseln auf dem Wasserbade statt. Das Auskochen des Oxydationsproduktes („Goudron") geschieht in grossen Holzbütten mittelst Dampf. 1 Th. Goudron erfordert mindestens 100 Th. Wasser. Die Vollendung der Oxydation, welche auf 3 Th. Goudron 1 Th. Bichromat erfordert, wird in einer etwas tiefer stehenden Bütte vorgenommen.

Chrysoidine.

Allgemeines. Diese neuen orangerothen Farbstoffe wurden von Caro und bald darauf von Witt entdeckt. Die Firma Williams, Thomas und Dower (London) brachte sie 1876 zuerst auf den Markt.

Erzeugniss. Chrysoidine. Man versteht darunter Verbindungen von Diazokörpern mit Aminen, in denen beide Bestandtheile wechseln können, z. B. $C_6H_3(NH_2)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \cdot HCl$. Dieses Salz bildet ein feines Krystallpulver, kann aber auch in grossen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Seiner Zusammensetzung nach steht es zwischen dem Anilingelb $C_{12}H_9(NH_2)N_2$ und dem Phenylenbraun $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2$. Die freie Basis bildet feine gelbe Nadeln, Schmp. 111° (Hofmann) oder 117,5° (Witt).

Rohstoff und Fabrikation. Man versetzt zur Darstellung des oben angeführten Chrysoidins eine einprocentige Lösung eines

Diazobenzolsalzes mit zehnprocentiger Meta-Phenylendiaminlösung, wobei ein blutrother Niederschlag entsteht. $C_6H_4 . N_2 . NO_2 . OH + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_3(NH_2)_2 . N_2 . C_6H_5 . NO_2 . OH$.

Rosanilinblau.

Allgemeines. Das Rosanilinblau (Triphenylrosanilin) in seinen verschiedenen Farbenschattirungen wurde 1860 von Girard und de Laire entdeckt. Es liess sich ursprünglich (weil in Wasser unlöslich) nur in alkoholischer Lösung verwenden. Diesen Uebelstand beseitigte Nicholson 1862 durch Einführung der in Wasser löslichen Sulfosäuren bzgw. sulfosauren Salze des Rosanilinblau. — Je nach der Einfügung von ein, zwei, drei oder vier Sulfogruppen in Phenylreste des Rosanilinblaumoleküls erhält man an Farbenton, namentlich aber an Echtheit und an Verwendbarkeit für die drei Hauptfaserstoffe (Wolle, Seide, Baumwolle) verschiedene Farbstoffe. — Gegenwärtig wird das Rosanilinblau mehr und mehr durch das isomere Diphenylaminblau verdrängt.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Rosanilinblau, Lyoner Blau. Ursprunglich kam unter diesem Namen das in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche und daher nur in alkoholischer Lösung in der Färberei verwendbare salzsaure Salz des Triphenylrosanilins als ein kupferglänzendes, bläulich, braunes Pulver in den Handel. Je nach der Reinheit und damit der Schönheit der Farbe unterschied man zwischen direktem Blau (geringste Sorte), gereinigtem Blau und Lichtblau (beste Sorte auch bei künstlichem Licht frei von jedem violetten Schimmer). Jetzt werden fast ausschliesslich die Sulfosäuren und zwar die Mono- und Disulfosäuren bzgw. deren Salze in den Handel gebracht. (In neuester Zeit auch die Salze der Trisulfosäure als s. g. Baumwollenblau. Rich. Meyer.) Je mehr Sulfogruppen in das Molekül eingeführt sind, um so löslicher wird die Verbindung in Wasser, aber um so mehr hat sie auch an Echtheit (Wiederstandsfähigkeit gegen Luft und Licht) eingebüsst. — In welcher Weise die Sulfogruppen im Triphenylrosanilin gestellt sind, ob sie Wasserstoffatome eines Phenylrestes vertreten oder auf alle 3 vertheilt sind, ist noch nicht ermittelt. Die Monosulfosäure ist in Wasser (auch im saurem) unlöslich; aber ihr Natriumsalz ist darin (in kaltem schwer) löslich. Dieses Natriumsalz (Nicholsons Blau) wird zum Färben der Wolle benutzt. Die verschiedenen Marken: B, BB, BBB, BBBB dienen zur Bezeichnung der Reinheit des Farbstoffs, welche durch die Reinheit des bei der Sulfurirung angewandten Blau bedingt ist. Man färbt

mit der nicht sehr gefärbten Lösung in durch Borax schwach alkalisch gemachtem Bade und lässt das Zeug darauf zur Entwickelung der Farbe durch ein saures Bad gehen. Eine Lösung des Salzes in überschüssigem Alkali besitzt eine kastanienbraun gedunkelte Farbe. — Die Disulfosäure ist in reinem Wasser löslich, unlöslich in mit Schwefelsäure angesäuertem. Ihr Ammoniaksalz bildet den in Wasser löslichen Farbstoff, welcher zum Färben der Seide in den Handel kommt. Ein Ueberschuss von Alkali erzeugt ein Mahagonigelb. — Die Tri- und die Tetrasulfosäuren sind in reinem, in saurem Wasser und in Alkali löslich. Die Lösung in einem Ueberschusse von Alkali ist farblos.

Nebenerzeugniss. Anilin.

Rohstoff. 1) Salzsaures Rosanilin (mit Granatschattirung). 2) Anilin. 3) Benzoesäure bezw. Essigsäure (Eisessig). 4) Engl. Schwefelsäure (66° B.). 5) Aetznatron und Ammoniak.

Fabrikation. Uebersicht. Durch einen Schmelzprocess wird zunächst aus Rosanilin (20 kg), Anilin (4—8 kg je nach dem erstrebten Farbentone) und Benzoesäure (auch wohl Eisessig) (10 Proc.) *rohes Anilinblau* d. h. Triphenylrosanilin erzeugt $C_{20}H_{19}N_3 + 3C_6H_5.NH_2. + C_6H_5COOH = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$ (zum Theil als Benzoat) $+ 3NH_3$. Die Verwendung von Benzoesäure an Stelle des Eisessigs soll dem Blau eine mehr grünliche Farbung verleihen und dasselbe besonders für die Seidenfärberei geeignet machen. Das Mengenverhältniss der 3 Rohstoffe, die bei dem Vorgange innegehaltene Temperatur, sowie die Dauer der Erhitzung bedingen die Entstehung verschiedener Farbenschattirungen. Nebenbei entstehen auch Mono- und Diphenylrosaniline und Leukanilin und bleiben Theile der Rohstoffe unverändert. Um diese zu beseitigen behandelt man das Rohprodukt mit alkoholischer Salzsäure, welche die Verunreinigungen aufnimmt, das Blau aber nicht löst.

Zur Herstellung des *löslichen Blau's* wird das rothe Blau mit englischer Schwefelsäure (66° B.) 4—12 Stunden lang behandelt. Soll Monosulfosäure erzeugt werden, so nimmt man 2 Th. Schwefelsäure und erhitzt nicht über 40°, zur Gewinnung von Disulfosäure wird die doppelte Menge von Schwefelsäure angewandt und auf 50° und länger erwärmt. Die Darstellung der Trisulfosäure erfordert die Anwendung der sechsfachen Menge eines Gemisches von gewöhnlicher (4 Th.) und rauchender (2 Th.) Schwefelsäure und eine Temperatur von 60°. — Durch Verdünnung mit Wasser lassen sich die Sulfosäuren abscheiden. Sie werden gewaschen und durch Behandlung mit Soda bezw. Ammoniak in die entsprechenden Salze übergeführt.

Ausführung. *Rohblau.* Zur Darstellung desselben bringt man das Rosanilin, Anilin und die Benzoesäure bezw. Eisessig in Kessel

von 250 l Inhalt, welche mit einem Rührwerk versehen sind und durch ein Oelbad geheizt werden. Man erhitzt auf 180°; dabei destillirt etwa die Hälfte des angewandten Anilins über und wird in einem Schlangenrohre verdichtet. Der Vorgang wird durch Probenehmen beaufsichtigt. Sobald er vollendet ist, nimmt man den Kessel mit Hülfe eines Krahns rasch aus dem Oelbade und schafft seinen Inhalt durch Luftdruck in eine Bütte, in der die blaue, zähflüssige Masse mit verdünnter Salzsäure (planmässig) behandelt wird. Nur das Anilinblau bleibt ungelöst, man sammelt es auf Filzfiltern und wäscht es mit kochendem Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist. Das Blau hat jetzt das Ansehen einer grünlichen zerreiblichen Masse. — Die salzsaure Lösung und die Waschwasser werden zur Wiedergewinnung des Anilin mit Kalk destillirt. — Zur Gewinnung eines reineren Blaus behandelt man die Rohschmelze in grossen Bottichen mit wässriger, anstatt mit alkoholischer Salzsäure, welche die Verunreinigungen noch vollständiger aufnimmt. Der Alkohol wird durch Destillation wieder gewonnen.

Die *Sulfurirung* geht in grossen steinernen Gefässen, welche von solchen aus Kupfer umgeben sind, von statten. [Die letzteren haben die Bestimmung, den Inhalt der steinernen, falls dieselben zerbrechen sollten, aufzunehmen.] Das Steingefäss wird mit Schwefelsäure beschickt und das gepulverte Blau unter fortwährendem Umrühren in kleinen Mengen eingefügt. An der Löslichkeit von fortwährend genommenen Proben ist das Fortschreiten der Sulfurirung zu erkennen. — Bei der Darstellung der Monosulfoverbindung wird nach beendigter Reaktion die Masse in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, gepresst und mit soviel Natronlauge behandelt, dass nicht Alles gelöst ist. Man filtrirt, dampft die Lösung ein und bringt sie im Luftbade zur Trockne. — Bei der Darstellung der Disulfoverbindung, welche übrigens wie die der Monosulfosäure verläuft, muss die freie Säure immer mit saurem Wasser ausgewaschen werden, weil sie in reinem Wasser löslich ist. Man sättigt sie in bekannter Weise mit Ammoniak. — Bei der Darstellung der Trisulfoverbindung muss die Säure wegen ihrer Löslichkeit im Wasser mit Kalk oder Baryt neutralisirt werden. Aus der, vom Barium- oder Calciumsulfat durch Filtration getrennten Lösung wird der überschüssige Kalk oder Baryt zunächst durch Kohlensäure beseitigt und das gewünschte Natriumsalz durch Versetzen der Lösung mit Natriumcarbonat gebildet.

Diphenylaminblau.

Uebersicht. Triphenylrosanilin (Blau von Lyon) liefert bei der trockenen Destillation Diphenylamin (Hofmann). Da man nun durch Wasserstoffentziehung (Oxydation) von Monophenylamin (Anilin) den rothen Farbstoff erhält, so lag der Versuch nahe, durch Fortnahme von Wasserstoff aus Diphenylamin unmittelbar den blauen zu gewinnen. Derselbe

entsprach (wenn als Wasserstoffentziehungsmittel (angewandt wurde) der Erwartung; ja durch Erset mit dem Stickstoff noch unmittelbar verbundenen stoffatome durch Kohlenwasserstoffreste (Methyl, Amyl, Benzyl) gelangte man zu verschiedenen, Schattirungen des Blau. Die Reaktion: C_6H_5.N (salzsaures Anilin) + $C_6H_5.NH_2$ (Anilin) = $(C_6H_5)_2$ (salzsaures Diphenylamin) + NH_3 machte die Da des Diphenylamins leicht. Die weitere: $(C_6H_5)_2$N (salzsaures Diphenylamin) + CH_3Cl (Chlorme $(C_6H_5)_2(CH_3)N.HCl$ (salzsaures Methyldiphenylam möglichte die einfache Bildung der substituirten Diphen Die Darstellung der Sulfosäuren all dieser Verbindunge deren Salze) z. B. $C_6H_4.SO_2.OH.C_6H_5.NH$ gesta ursprünglich in Wasser unöslichen und daher sch verwendbaren Farbstoffe leicht löslich in Wasser zu — In Folge des Zusammenwirkens all dieser günsti hältnisse haben sich die in Rede stehenden Farbsto wohl sie erst seit wenigen Jahren in die Technik ei sind, rasch ein weites Feld erobert

Erzeugniss. Diphenylaminblau, d. h. di salze der Sulfosäuren von durch Wasserstoffentzieh änderten Diphenylamin, Methyldiphenylamin, Aethyld amin, Amyldiphenylamin, Benzyldiphenylamin. Die Con dieser Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit Vielleicht lässt sich dieselbe beispielsweise folgende auffassen.

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.C_6H_4 \\ KO_2SO_2.C_6H_4.NH.C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} N.HCl \\ C_6H_4. \end{matrix}$$

Das Diphenylaminblau liefert ein etwas eintöniges und et liches Blau beim Farben; es ist nur für Seide anwendbar. ist der vom Methyldiphenylamin abgeleitete Farbstoff, Aethyldiphenylamin hergestellte ist sehr reich und blauer a der entsprechenden Methylverbindung. Amyldiphenylami ein grünliches Blau, Benzyldiphenylamin ein sehr schö grün. – Zum Farben der Seide verwendet man meist die salze, zu dem der Wolle die Natriumsalze, zu dem der B die Calciumverbindungen.

Rohstoff. Salzsaures Anilin und Anilin (Fuchsinfabrikation), Oxalsäure, Schwefelsäure (Salzsäure (1,2 sp. Gew.), Methylalkohol (Amylalkohol, Benzylchlorid).

Fabrikation. **Uebersicht.** S. o. „allgemeines

Darstellung des Diphenylamins geschieht durch vierundzwanzigstündige Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Anilin bei 250° unter einem Drucke von 3—4 Atmosphären: $C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2NH.HCl + NH_3$. Dabei ist es erforderlich, das Ammoniak von Zeit zu Zeit aus dem Wirkungsraume zu entfernen, weil die Reaktion sonst wieder rückwärts gehen würde: $(C_6H_5)_2NH.HCl + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH_2$. Während die Ausbeute ohne diese Vorsichtsmassregel nur 25 Proc. vom Gewicht des angewandten Anilin beträgt, erreicht man mit derselben 50 Proc. — Zur Trennung des Diphenylamins von nicht angegriffenem Anilin bildet man die salzsauren Salze und behandelt diese mit der 6—10 fachen Raummenge Wasser, wobei das salzsaure Anilin unverändert bleibt, während sich das Diphenylaminsalz in Säure und Base zersetzt; die letztere schwimmt auf der Flüssigkeit, erstarrt daselbst, wird abgehoben, gewaschen, gepresst und darauf destillirt. Das Destillat schmilzt bei 50—55°, es siedet bei ungefähr 310°.

Zur *Einfügung der Kohlenwasserstoffreste in das Diphenylamin* hat von den verschiedenen, theoretisch möglichen Wegen nur der folgende Eingang in den Betrieb gefunden: Man lässt die Chlorüre der Kohlenwasserstoffreste im Entstehungszustande auf das Diphenyl einwirken, d. h. man behandelt das letztere mit einem Gemische von Salzsäure und Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol u. s. w. 8—10 Stunden lang bei einer Temperatur von 200—250° (10 Atmosphärendruck). Bei der Darstellung der Amylverbindung muss die Temperatur etwas gesteigert werden. Die Salzsäure verbindet sich zunächst, bei gewöhnlicher Temperatur, mit dem Diphenylamin. Bei Steigerung der Temperatur findet aber wiederum eine Zerlegung statt; die freiwerdende Salzsäure tritt mit dem Methylalkohol in Wechselwirkung und bildet Chlormethyl und Wasser. Das Chlormethyl wirkt nun auf Diphenylamin ein und erzeugt das gewünschte Methyldiphenylamin: $(C_6H_5)_2NH + CH_3Cl = (C_6H_5)_2CH_3.N.HCl$. Zur Trennung desselben wird die erkaltete Masse mit Aetznatron behandelt, wobei sich die freie Base abscheidet; sie wird abgegossen und destillirt. Zur Trennung von dem noch beigemischten, unangegriffenen Diphenylamin bildet man mit conc. Salzsäure die salzsauren Salze. Das salzsaure Diphenylamin scheidet

sich beim Erkalten in fester, krystallisirter Gestalt ab
kann durch Filtration von dem flüssig gebliebenen Sal
substituirten Diphenylamins geschieden werden. Dieses le
gewinnt man aus der Salzlösung durch Behandlung der
mit der fünfzehnfachen Raummenge Wasser (das Salz
dabei in Base und Säure zerlegt); man decantirt, wäsch
destillirt zuletzt die freie Base. Das Methyldiphenyl
siedet bei 282—286°. Es wird durch Oxydationsmittel in Violet
durch Behandlung mit Oxalsäure (s. u.) in Blau übergeführt.
Aethyldiphenylamin siedet bei 295—300°. Mit Salpete
behandelt liefert es eine violettrothe, mit Oxalsäure eine bl
Farbe als die Methylverbindung. Amyldiphenylamin sied
335—345°; es giebt mit Salpetersäure eine schieferblaue, mit
säure eine bläulichgrüne Färbung. Benzyldiphenylamin
man am einfachsten durch Einwirkung von Benzylchlorid
Diphenylamin dar: $C_7H_7Cl + (C_6H_5)_2NH = (C_6H_5)_2(C_7H_7)$
HCl. Unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln liefert es ein
schönes Blaugrün.

Die *Bildung der Sulfosäuren* geschieht d
ungefähr zwölfstündige Behandlung der Basen (3
mit Schwefelsäure (2 Th.) von 66° B. bei einer T
peratur von 130—140°. Dabei entstehen die Mono-
die Disulfosäuren. Zur Trennung derselben behandelt ma
Reaktionsprodukt zunächst mit heissem Wasser, neutralisirt d
mit Bariumcarbonat, wobei (neben Bariumsulfat) die Barium
entstehen; von diesen ist das monosulfosaure Salz viel sch
löslich als das der Disulfosäure und gestattet aus diesem G
eine leichte Abscheidung. Die freie Säure wird aus dem Ba
salze durch Zersetzung des letzteren mit Schwefelsäure gewo
Sie stellt eine weisse, krystallinische, an der Luft blauwerd
Masse dar. Durch Erwärmung mit schwacher Salzsäure auf
lässt sie sich wieder in Diphenylamin und Schwefelsäure zerl
$C_6H_4 . SO_2OH . C_6H_5 . NH + H_2O = (C_6H_5)_2NH + SO_2(O$
— Die Sulfosäuren lassen sich (Würtz) mit Oxydationsmitteln
handelt, unmittelbar zur Erzeugung schwarzer und violetter F
in der Färberei und im Zeugdrucke verwenden.

Von den verschiedenen Reagentien zur *Erzeugung
Farbstoffe aus den Sulfosäuren*, Kohlenstoffsesqui
rür, Kupfernitrat oder -chlorid, Oxalsäure u. a. hat nur das l
genannte Mittel allgemeinen Eingang gefunden. [Es bildet
bei der Einwirkung desselben Ameisensäure: $(COOH)_2$ +
(aus den Sulfosäuren) = 2H.COOH.] Man darf eine Temper
von 125° nicht überschreiten und muss einen Ueberschuss
Oxalsäure anwenden (2 Th. auf 1 Th. der Sulfosäuren). N
18—20stündigem Erhitzen wird die Masse erkalten lassen, in koche
Wasser aufgenommen, mit Ammoniak neutralisirt und durch Filtr

von einem weissen, krystallinischen (nebenbei entstandenen) Stoffe, sowie von etwa regenerirtem Diphenylamin getrennt. Um die unangegriffene Sulfosäure abzuscheiden, versetzt man das Filtrat mit

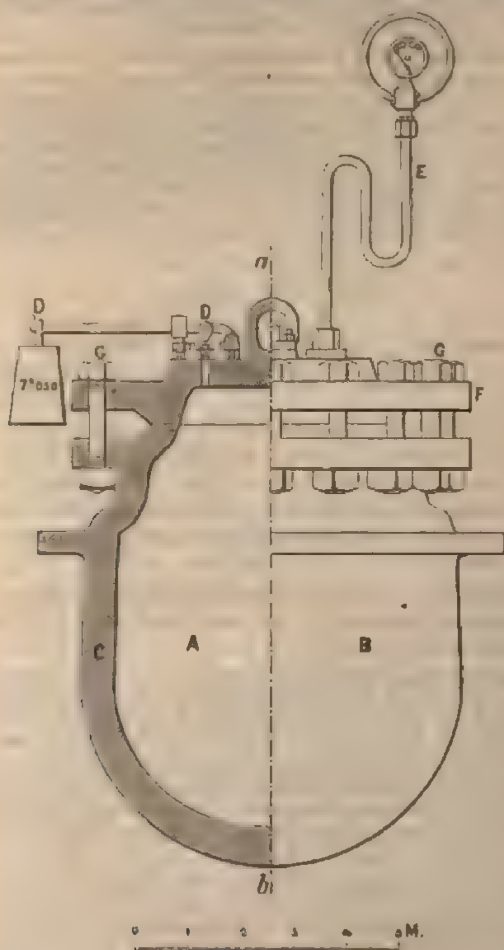


Fig. 41.

Schwefelsäure, wodurch nur der Farbstoff gefällt wird, die Sulfosäure bleibt gelöst; man bildet aus ihr, um sie in den Betrieb zurückzu-

führen, zunächst das Bariumsalz und zersetzt dieses darauf m
Schwefelsaure. Der Farbstoff wird mit angesauertem W
waschen und durch Behandlung mit Ammoniak, Soda o
in die gewünschte Verbindung übergeführt. Man trocknet
Lösung ein und pulverisirt den Ruckstand.

Ausführung. Die *Darstellung des Diphenyla*
schicht in Autoclaven aus emaillirtem Gusseisen, ebenso d
fugung der Kohlenwasserstoffreste in das Diphe
Diese Gefasse fassen ungefähr 300 l und stehen in einem
In Fig. 41 bezeichnet A den Durchschnitt des Apparates
Linie ab, b den Aufriss, C die Wandung (aus emaillirten G
DD das Ventil, E das Manometer, F den Deckel, welch
die Bolzen GG befestigt ist. — Auch zur *Erzeugung de*
stoffes aus den Sulfosauren mit Oxalsaure werden Dampf
angewandt.

Coupiers Blau.

Erzeugniss. Coupiers Blau, Natriumsalz v
furirtem Anilinviolett, (das Anilinviolett ist $(C_6H$
$(CH$
es kommt in Form kleiner, amorpher, schwärzlich
Klumpen, die sich in Wasser mit stark blauer Farb
in den Handel und wird zum Blau- und Graufärb
Wolle ausgedehnt verwandt. — Die freie Sulfosäu
sich als schwarze und namentlich als graue Druckfar
wenden lassen.

Rohstoff. 1) Die zur Fuchsinfabrikation nach C
erforderlichen Rohstoffe, 2) englische Schwefel
3) Aetznatron.

Fabrikation. Uebersicht. Es wird zunächst zur E
gung des Violett eine Schmelze von Anilin, Nitrobenz
säure und Eisen, grade wie bei der Fuchsinfabrikation na
pier dargestellt. Nach Hofmann und Geyger gewinnt man da
violett durch Wechselwirkung zwischen Natriumnitrit und Anili
Dabei bildet sich Diazoamidobenzol, welches mit einem An
auf 100° erwarmt Anilinviolett liefert: $C_{12}H_{11}N_3$ (Diazoamid
+ $C_6H_5.NH_2.HCl$ (Anilinchlorid) = $C_{18}H_{17}N_3$ (Anilinvio
$NH_4.HCl$. — Das Violett sulfurirt man darauf mit Schwe
und führt die gebildete Sulfosaure in das Natriumsalz über

Ausführung. Die Schmelzung dauert acht Stunden, d
peratur steigt gegen das Ende auf 180—190° Man löst d
schmelze in gusseisernen Gefässen, welche anfangs auf 50
Ende des Vorgangs auf 90° erhitzt werden, in dem fünffach
wichte gewohnlicher Schwefelsaure (4 Stunden lang). Durch V
nung der schwefelsauren Losung mit (dem 30fachem Gewicht d

schmelze) Wasser wird die Sulfosäure (blau) niedergeschlagen. Man filtrirt sie ab und löst sie in Aetznatron. Das dadurch gewonnene Natriumsalz wird über freiem Feuer in Kesseln von Eisenblech eingedampft und auf Eisenblechen mit der Abhitze von den Kesseln getrocknet.

Anilingrüne.

Uebersicht. Das zuerst fabricirte Aldehydgrün $C_{22}H_{27}N_3S_2O$ wird gegenwärtig nur noch in kleiner Menge fabricirt.*) Man stellte später einen grünen Farbstoff dar, der zuerst als Nebenprodukt bei der Bildung von Hofmanns Violett beobachtet war und als ein Violett betrachtet werden kann, in dem sich an Stelle der Säure zwei Methylgruppen befinden; in jeder dieser Methylgruppe ist ein Wasserstoffatom durch einen negativen Bestandtheil (J, Cl, NO_2O) ersetzt. Anfangs wurde allgemein das s. g. Jodgrün dargestellt, d. h. das Dimethyljodid des Trimethylrosanilins $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3(CH_3J)_2$. Dies Jodgrün entsteht neben dem Anilinviolett (Hofmann's Violett) und wird in ähnlicher Weise dargestellt. Der Umschwung in der Fabrikation des Violetts, welcher die Bildung dieses Farbstoffs ohne vorhergehende Erzeugung von Rosanilin gestattete (Poirriers Violett von Paris) führte dazu, auch das Anilingrün direkt aus dem Violett von Paris darzustellen und dadurch nicht allein eine vorangehende Bildung von Rosanilin zu umgehen, sondern auch die Anwendung des kostspieligen Jods, welches doch nur als Hülfsstoff dient (s. o.), zu vermeiden. Man setzte (s. u.) das Violett von Paris mit Methylnitrat in Reaktion und gewann dadurch das s. g. Lichtgrün (vert lumière) $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3(CH_3NO_2O)_2$ [dieses unterscheidet sich vom Jodgrün demnach nur dadurch, dass an der Stelle jedes der beiden Jodatome je eine Gruppe NO_2O steht]. Die Explosionsgefahr bei der Darstellung des Methylnitrats hat dann endlich zum Ersatz dieser Verbindung durch Chlormethyl geführt. Mit Hülfe des letzteren wird das Anilingrün

*) Zur Darstellung des Aldehydgrüns behandelt man eine Lösung von Rosanilin in verdünnter Schwefelsäure zunächst mit Aldehyd, wobei eine schöne, aber unbeständige violette Farbe entsteht, diese wird darauf mit einer Lösung von Natriumhyposulfit einige Minuten lang gekocht; dabei entwickelt sich eine grüne, lösliche Farbe, welche man durch Natriumcarbonat oder durch Natriumacetat fällt.

jetzt allgemein fabricirt. — Weil alle ebengenann
dungen (Jodide, Chloride, Nitrate u. s. w.) aus Wa
krystallisirbar sind, so stellt man für die Zwecke
allgemein ein in Wasser leicht lösliches und g
sirendes Doppelsalz des Trimethylrosanilin-Dime
mit Zinkchlorid dar: $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3(CH_3Cl)_2$

Jodgrün.**)

Erzeugniss. Jodgrün, Doppelsalz von
rosanilindimethylchlorid mit Zinkchlorid $C_{20}H_{16}$
$(CH_3Cl)_2 . ZnCl_2$, eine in Wasser sehr lösliche, le
lisirende, grüne Paste oder feste krystallinische
Verbindung, $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3(CH_3J)_2$ ist in W
(wohl in Alkohol) löslich.

Rohstoff. Rosanilinacetat, Jodmethyl
alkohol.

Fabrikation. Uebersicht. 10 kg Ros
20 kg Jodmethyl, 20 kg Methylalkohol werden
Drucke von 10—12 Atmosphären 3—4 Stunden
Anfangs steigt man mit der Temperatur auf 1
Ende des Vorgangs werden 60° nicht überschrit
dem Erkalten lässt man das überschüssige
u. s. w. entweichen, verdichtet es durch Kühlung u
auf, destillirt den Rest ab und löst die Masse
Wasser, sättigt genau mit Soda und salzt das
produkt entstandene Violett durch eine kleine M

*) In neuerer Zeit hat Döbner (Zeitschrift für das
gewerbe III, 356) durch Einwirkung von Benzotrichlori
thylanilin einen schönen grünen Farbstoff dargestellt,
Actiengesellschaften für Anilinfabrikation in Berlin unter
Malachitgrün in den Handel bringt. Derselbe soll h
peraturen vertragen als Methylgrün und billiger zu er
als dieses. — Zu seiner Darstellung setzt man zu 2 Mol
anilin, welches etwa mit der Hälfte seines Gewichtes Ch
mischt ist, allmählich unter gelindem Erwärmen 1 Mol. Ben
Nach Beendigung der Reaction wird die tiefgrüne M
Behandlung mit Wasserdampf von den nicht in Reaction
Producten befreit. Der so gebildete Farbstoff, das Zi
der Farbbase, löst sich in Wasser, besonders in heissem, u
in Alkohol mit tiefgrüner Farbe. Die Bildung erfolg
Gleichung: $C_7H_5Cl_3$ (Benzotrichlorid) + $2 C_8H_{11}N$ (Dim
= $C_{23}H_{24}N_2$ (Base des Farbstoffs) + 3 HCl.

salz aus. Wenn man einen Ueberschuss des letzteren vermeidet, fällt kein Grün mit. Aus der nun bleibenden Lösung wurde das „Jodgrün" früher mit Pikrinsäure gefällt, jetzt verwendet man, um eine im Wasser leicht lösliche Verbindung zu erhalten, Zinkchlorid. — Das durch das Aussalzen abgeschiedene (unreine) Violett besteht wesentlich aus dem Trimethyljodid des Trimethylrosanilins, es enthält noch mehr oder weniger methylirte Leukaniline, welche durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Rosanilin und auf das Monomethyljodid des Trimethylrosanilins entstanden sind. Es war früher nur schlecht verkäuflich, soll (?) jetzt aber durch folgendes Verfahren in „Grün" übergeführt werden. Man erhitzt es auf 150°, dabei spaltet es sich in Jodmethyl und jodwasserstoffsaures Trimethylrosanilin. Aus dem letzteren wird durch Alkali die Base abgeschieden, um sie darauf mit Jodmethyl und einem Ueberschuss von Methylalkohol (nicht über 42°, [Siedep. des Jodmethyls]) zu erhitzen. Dabei setzt es sich fast vollständig in das Dimethyljodid des Trimethylrosanilins, d. h. in Grün um. Es wird wie oben beschrieben gereinigt.

Ausführung. Die Erhitzung des Gemisches von Rosanilin, Jodmethyl und Methylalkohol findet in gusseisernen, emaillirten Autoklaven, welche in einem Oelbade stehen statt. Man bewegt fortwährend einen für diesen Zweck bestimmten Rührer. Die beim Oeffnen der Autoklave entweichenden Dämpfe ziehen durch eine Reihe von Waschgefässen, welche zum Theil mit Sodalösung, zum Theil mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gefüllt sind. — Die Trennung des überschüssigen Jodmethyls durch Destillation geschieht im Wasserbade. — Die Trennung des durch Kochsalz abgeschiedenen „Violetts" von der Lösung des „Grün" ist sehr einfach, da sich das erstere in Gestalt eines festen Kuchen abscheidet.

Methylanilingrün.

Erzeugniss s. Jodgrün $C_{20}H_{15}(CH_3)_3N_3(CH_3NO_2)O_2$ bezw. $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3(CH_3Cl)_2$ s. Uebersicht d. Cap.

Rohstoff. Pariser Violett, Methylalkohol (95°). Salpetersäure, (Chlor), engl. Schwefelsäure, (Kalk oder Alkali).

Fabrikation. Uebersicht. Die Fabrikation zerfällt in die Darstellung von Methylnitrat und in die darauf folgende des Farbstoffs selbst. — Zur *Darstellung von Methylnitrat* (Salpetersäure . Methyläther) lässt man reinen Methylalkohol (95°) auf ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpeter bei 80° einwirken. Der Aether entsteht sogleich und destillirt ab. Man trocknet ihn und entfernt den Ueberschuss von Alkohol

durch Behandlung mit Chlorcalcium. Er enthält nun noch Methylchlorid und -nitrit, das erstere von einem Natriumchloridgehalt des Salpeters herrührend, das letztere durch theilweise Reduktion der Salpetersäure entstanden. Um diese zu entfernen erwärmt man den Aether nur soweit, dass jene Verunreinigungen, aber noch nicht der Aether selbst, überdestilliren, (dieser Theil ist der gefahrvollste der Fabrikation und der Grund, warum letztere nie allgemein Eingang gefunden hat und gegenwärtig nirgends mehr ausgeführt wird). Durch Verdünnung mit 2 Th. Methylalkohol wird die Explosionsgefährlichkeit beseitigt. *Ausbeute* 150 Proc. vom angewandten Methylalkohol.

Zur *Darstellung des Farbstoffs selbst* werden 2 Th. Pariser Violett, 3 Th. Methylalkohol, 1 Th. Methylnitrat und so viel Kalk oder Alkali, als erforderlich ist die Säure des Violetts zu neutralisiren, gemischt und 10—12 Stunden lang auf 70—80° erwärmt. Man giesst die Masse in Wasser, neutralisirt mit Salzsäure und kocht auf. Der grösste Theil des nebenbei entstandenen Violetts wird durch Aussalzen abgeschieden und durch Filtration getrennt. Um den Rest des in der Lösung noch enthaltenen Violetts zu beseitigen, fällt man dasselbe unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses mit Zinkchlorid aus. Es fällt nämlich zunächst das Zinkdoppelsalz des Violetts, erst dann das des Grüns. Nachdem das erstere durch Filtration getrennt ist, fällt man das Grün mit einem Ueberschusse von Zinkchlorid aus und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren. — Zur *Trennung der* beim Aussalzen nicht abgeschiedenen Mengen von *Violett* kann man die wässrige Lösung mit Amylalkohol behandeln; dieser löst nur das Violett.

Bei dem *neuesten Verfahren* der *Darstellung des Grüns mittelst Chlormethyl* (Monnet) wird das letztere aus dem Vorrathsbehälter, in welchem es sich in flüssigem Zustande befindet, in die abgekühlte Autoklave, die vorher mit dem Violett in alkoholischer Lösung beschickt ist, hinüber destillirt. Man beendigt den Vorgang durch Erwärmung auf 80°. (Manche Fabrikanten*) lassen auch das gasförmige Chlormethan, ohne vorherige Condensation, unmittelbar nach dessen Erzeugung zur Einwirkung kommen. Rich. Meyer.)

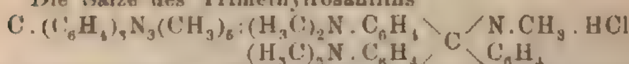
*) Zuerst in der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Stuttgart ausgeführt.

Ausführung. Die *Darstellung des Methylnitrats* geschieht in grossen Glasballons, welche 18—20 l fassen und in einem Wasserbade stehen. Man lässt das Gemisch von Methylalkohol (2,300 kg) und Schwefelsäure (6,200 kg) in dünnem Strahle zu dem in den Ballons bereits befindlichen Salpeter (5,500 kg) fliessen. Die Reaktion beginnt bald und ist in 3 Stunden beendigt. Die Destillationsprodukte werden durch eine Kühlschlange verdichtet. Der Rohäther zeigt 20—21° B., er wird durch Abgiessen von dem mit übergegangenen sauren Wasser getrennt. — Die *Darstellung des Farbstoffs selbst* geschieht in einem grossen, gusseisernen Cylinder, welcher horizontal in einem Wasserbade liegt und eine durch die Axe gehende, bewegliche, mit Spateln besetzte Welle zum Rühren besitzt. Es muss fortwährend gerührt werden. Die Entleerung (nach Beendigung des Vorgangs) geschieht durch Luftdruck.

Anilinviolett.

Uebersicht.

Die Salze des Trimethylrosanilins



$C.(C_6H_4)_3N_3(CH_3)_6:(H_3C)_2N.C_6H_4\diagdown C \diagup N.CH_3.HCl$
$(H_3C)_2N.C_6H_4\diagup \quad \diagdown C_6H_4$

des Triäthylrosanilins $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3.HCl$ und des Triphenylrosanilins $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3.HCl$ liefern violette Farbstoffe. Die Methyl enthaltenden besitzen einen Stich ins rothe, das phenylirte Rosanilin schimmert dagegen bläulich, das äthylirte steht in der Mitte. In grösster Menge wird das methylirte Rosanilin dargestellt. Ursprünglich geschah dieses durch Einführung der Methylgruppe in das Rosanilin, indem man das letztere mit Jodmethyl (Hofmann) behandelte. Gegenwärtig verfährt man meist umgekehrt (Bardy und Lauth), stellt nämlich zunächst Methylanilin (vorherrschend Dimethylanilin) dar und führt dieses durch Oxydation (wie bei der Bildung von Rosanilin aus Anilin) in Trimethylrosanilin über. Dieses Verfahren ist, namentlich da es die Anwendung von Jod vermeidet, billiger und da es die gesundheitsgefährliche Fabrikation von Rosanilin einschränkt, auch in dieser Beziehung ein Fortschritt. — Die Darstellung der benzylirten Violetts (Triphenyl-, Benzylrosanilin) geschieht durch Reaktion zwischen trimethylirten Rosanilin (Methylviolett) und Benzylchlorid: $C_6H_4(C_7H_6)_2(CH_3)_3 + 3C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_4(C_7H_6)_2(C_6H_5.CH_3)_3 + 3CH_3Cl$.

Hofmann's Violett.

Erzeugniss. Hofmann's Violett, Dahlia, Primula. Salzsaures (früher Jodwasserstoffsaures) Trimethylrosanilin $C_{20}H_{18}(CH_3)_3HCl$; früher wurden auch äthylirte Rosaniline dargestellt. Der Farbstoff stellt grünmetallischglänzende Stücke dar, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind und daher in dieser Gestalt nur in alkoholischer Lösung zum Färben verwandt werden können. Der Farbstoff kam

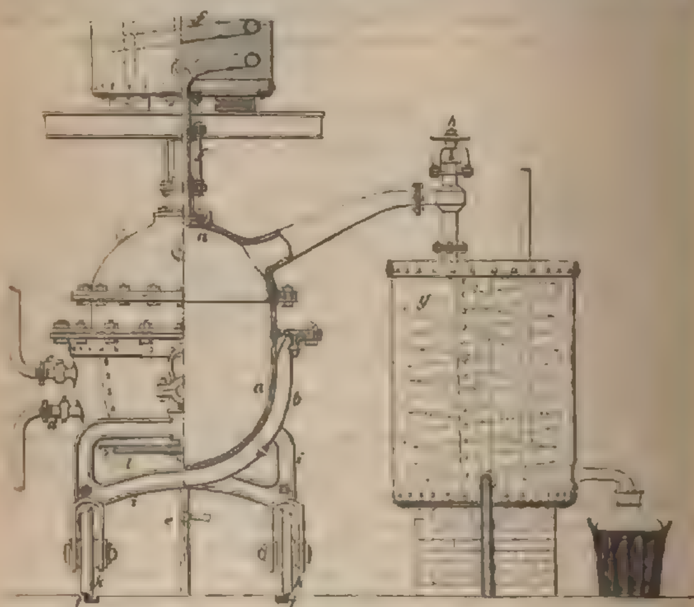


Fig. 42.

daher fast ausschliesslich in „wasserlöslicher Form" (s. „Fabrikation") in den Handel.

Rohstoff. 1) Rosanilin. 2) Methylalkohol, Jod und rother Phosphor (die letzteren drei zur Darstellung von Jodmethyl).

Fabrikation. Uebersicht. Durch Wechselwirkung zwischen Jod (100 kg), Methylalkohol (60 kg) und rothem

Phosphor (10 kg) wird zunächst *Jodmethyl bereitet:* 1) $P + J_3 = PJ_3$. 2) $PJ_3 + 3CH_3.OH = 3CH_3J + PO_3H_3$. — Das so gewonnene Jodmethyl (10 kg) lässt man auf Rosanilin (10 kg) und Natriumhydroxyd (10 kg) in alkoholischer Lösung einwirken $C_{20}H_{19}N_3HCl + 3CH_3J + 2Na.OH = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.HJ + 2NaJ + 2H_2O$.

Ausführung. Die *Darstellung des Jodmethyls* geschieht in emaillirten, gusseisernen Gefässen mit doppeltem Boden, welche mit einer Destillationsvorrichtung (kupfernes Schlangenrohr) versehen sind. Der Apparat wird mit den erforderlichen Mengen (s. o.) Alkohol und Jod beschickt, worauf man nach und nach den Phosphor einträgt. Nach 48stündigem Stehen wird das Jodmethyl dann abdestillirt (fast theoretische Ausbeute). — Zur *Darstellung des Violetts* wurde früher die Mischung von Rosanilin, Jodmethyl, Natriumhydroxyd und Alkohol 2 Stunden lang in einem geschlossenen Gefässe, welches starken Druck aushalten konnte, erwärmt, neuerdings arbeitet man unter gewöhnlichem Drucke, in Kupferblasen mit Doppelboden, welche mit einem Apparate nach dem Principe des Rückflusskühlers versehen sind, damit die entweichenden Dämpfe wieder in den Apparat zurückfliessen können. Einen solchen Apparat zeigt Fig. 42; a ist die kupferne Retorte, welche in dem Wasserbad b steht, dieses kann durch Dampf (Hahn c) erwärmt, durch kaltes Wasser (Hahn d) abgekühlt werden, e ist ein Hahn, der bei der Reinigung benutzt wird, f ist die durch das Glasrohr f' mit dem Apparat verbundene Cohobirschlange, g die Destillationsschlange mit dem Hahn h, i der Rahmen, auf welchem der Apparat ruht und welcher sich auf den Schienen j durch die Räder k verrücken lässt. — Nach dem Erkalten werden der Weingeist und etwa noch vorhandenes Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand wird ausgewaschen (zur Entfernung des Natriumhydroxyds) und durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. — *Um den Farbstoff in „wasserlösliche" Form überzuführen*, kocht man die alkoholische Lösung mit Natronlauge (Abscheidung des Jods), löst den abgeschiedenen Farbstoff in Salz- oder Essigsäure und fällt ihn mit Kochsalz.

Methylanilinviolett.

Erzeugniss. Methylanilinviolett, Pariser Violett, das salzsaure Salz des Trimethylrosanilins $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.HCl$, richtiger $C.(C_6H_4)_3N_3(CH_3)_5$, ein rein violetter Farbstoff, welcher in grün-metallisch glänzenden Stücken in den Handel kommt. Er ist unlöslich in Natriumchloridlösung, löslich in Wasser und in Alkohol.

Rohstoff. Anilin, Methylalkohol, Salzsäure und Essigsäure, Kupfernitrat oder -sulfat, salpetrige Säure, Kochsalz, Sand.

Fabrikation. Uebersicht. Man erzeugt zunächst durch Wechselwirkung gleicher Theile Anilin, Holzgeist und Salzsäure bei einer Temperatur von 200—220° *Dimethylanilin* (vorherrschend): 1) $CH_3.OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$. 2) $2CH_3Cl + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N(CH_3)_2 + 2HCl$. Die bei 2) freigewordene Salzsäure wirkt auf neue Mengen von Methylalkohol ein wie bei 1) und ermöglicht so einen fortwährenden Rundlauf. Neben dem Dimethylanilin entsteht Monomethylanilin (bis zu 20 Proc.) ferner Trimethylammonchlorid. $C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH_3Cl = C_6H_5.N(CH_3)3HCl$. Ausserdem ist noch ein Ueberschuss von Anilin in dem Reaktionsprodukt vorhanden. — Zur Reinigung des Dimethylanilins scheidet man die Basen durch Kalkmilch ab. Sie erheben sich ölförmig auf die Oberfläche, werden abgenommen, gewaschen und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat enthält Anilin, Mono- und Dimethylanilin. Bei dem Zusatze von Kalk wurde früher das in kleiner Menge vorhandene Trimethylammonchlorid in die Ammoniumverbindung übergeführt und dadurch in Wasser löslich gemacht: $2C_6H_5(CH_3)_3NCl + Ca(OH)_2 = 2C_6H_5N(CH_3)_3.OH + CaCl_2$. Um es zu verwerthen bringt man die wässrige, überschüssigen Kalk enthaltende Lösung zur Trockne und destillirt darauf über freiem Feuer, der Kalk bewirkt eine Zersetzung der Verbindung in Dimethylanilin und Methylalkohol: $C_6H_5N(CH_3)_3OH = C_6H_5N(CH_3)_2CH_3.OH$. Zur Abscheidung des Anilins aus dem Gemische von Anilin, Mono- und Dimethylanilin bildet man (durch Zusatz von Salzsäure) die salzsauren Salze der 3 Basen. Das feste Anilinchlorid trennt sich dabei von den flüssigen Chloriden des Methylanilins. Eine Trennung des Mono- von dem Dimethylanilin würde nur durch wiederholte fraktionirte Destillation möglich sein.

Die *Bildung des „Violett" aus dem Dimethylanilin* geschieht durch Wasserstoffentziehung mittelst Kupferchlorid:

$$3\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 3O = \begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_4 \diagdown & & \diagup N(CH_3) \\ & C & \\ (CH_3)_2C_6H_4 \diagup & & \diagdown C_6H_4\end{matrix} + 3\,H_2O.$$

Je weniger Monomethylanilin dem angewandten Dimethylanilin beigemengt ist, um so reiner fällt das Violett aus. Um eine rothe Schattirung zu gewinnen, muss man ein an Monomethylanilin reicheres Gemenge anwenden. — Die fast allgemein benutzte Mischung soll aus 10 Th. Dimethylanilin, 3 Th. Kupfernitrat, 2 Th. Kochsalz (1 Th. salpetriger Säure?) bestehen. Man setzt derselben, um eine bessere Mischung zu erreichen, 100 Th. Sand zu. Eine weniger angewandte Vorschrift (Durand und Girard) lautet: 10 Th. Dimethylanilin, 1 Th. Kaliumchlorat, 2 Th. Kupfersulfat, 100 Th. Sand. Schon bei der Vermischung beginnt die Einwirkung, sie wird bei einer Temperatur von 40° vollendet; der Farbstoff hat sich dabei mit dem Kupfersalze vereinigt. Zur Abscheidung des ersteren wird die feingemahlene (aus jener Verbindung

und Sand bestehende) Masse mit Schwefelleberlösung (Na_2S_3) behandelt. Dabei bildet sich Kupfersulfid und die freie Farbstoffbase. Man trennt letztere durch Kochen der Masse zunächst mit Wasser, dann mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser und scheidet den Farbstoff aus der klaren Lösung durch Aussalzen ab. Er wird gewaschen und getrocknet. Aus den beim Aussalzen gebliebenen Laugen fällt man die kleine Menge des darin noch enthaltenen Farbstoffs mittelst Kalk, nimmt die niedergeschlagene Base wieder in Salzsäure auf und salzt abermals mit Kochsalz aus.

Ausführung. Die *Darstellung des Dimethylanilins* geschieht in geschlossenen Gefässen (Autoklaven) aus Gusseisen (Fig. 43 S. 570), welche mit Manometer u. s. w. versehen sind und in einem Oelbade stehen. Der Druck beträgt 25 Atmosphären. Die Destillation der durch Kalk in Freiheit gesetzten Basen vollzieht man mittelst Wasserdampf, welcher dieselben hinüberreisst. — Das Mischen der Rohstoffe zur *Oxydation des Dimethylanilins* wird auf einer steinernen Tenne mittelst Schaufeln vorgenommen. Die Masse färbt sich dabei bereits, die Temperatur steigt. Man formt aus der schwärzlichen Masse grosse Brode und erwärmt diese 24 Stunden lang in geheizten Kammern, in denen sie auf Brettergestellen ruhen, auf 40°. Dann sind dieselben hart geworden und haben eine schön cantharidengrüne Farbe angenommen. Sie gelangen unter ein Mühlwerk, welches die „Stücke" immer wieder erfasst und nur das zu Staub gemahlene Gut in hölzerne Gefässe, die mit Schwefelleberlösung gefüllt sind, fallen lässt. Beim Auskochen des Gemenges von Kupfersulfür, Sand und freier Base mit reinem und angesäuertem Wasser bedient man sich direkt eingeführten Dampfes. Das Trocknen des fertigen Farbstoffes geschieht auf gusseisernen Platten mit hohem Rande. Dieselben besitzen einen Doppelboden, um das Trocknen durch heissen Dampf oder heisse Luft bewirken zu können. Der Farbstoff wird zuletzt gepulvert.

Benzylrosanilinviolett.

Erzeugniss. Anilinviolett. Violett mit einem Stich ins Blaue, das salzsaure Salz des Triphenylrosanilin $C_{20}H_{16}(C_6H_5CH_2)_3N_3 . HCl$, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in Verbindung mit Chlormethyl auch löslich in Wasser; in dieser Form entsteht es bei der Darstellung. Es kommt in Gestalt grünlich-metallisch glänzender Stücke in den Handel.

Rohstoff. Methylanilinviolett (Trimethylrosanilin), Toluol, Chlor.

Fabrikation. Uebersicht. Man stellt das Triphenylrosanilin durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Trimethylrosanilin dar: $C_6H_4(C_7H_6)_2(CH_3)_3N_3 + 3C_7H_7Cl$

$= C_6H_4(C_7H_6)_2(C_7H_7)_3N_3 + 3CH_3Cl$. — Das *Benzylchlorid* wird durch Einwirkung von Chlor auf Toluol bei Siedetemperatur erhalten. — Zur Darstellung des *Farbstoffs* erhitzt man 1 Th. Benzylchlorid, 2 Th. Methylanilinviolett, 2 Th. Alkohol und 9 Th. Soda 6—8 Stunden lang auf 80°. Die erkaltete Masse wird mit Salzsäure bis zur Neutralisation versetzt und mit Wasser ausgekocht. Dabei bleiben die harzigen Stoffe zurück und werden abfiltrirt. Aus der Lösung fällt man den grössten Theil des Farbstoffs mit Kochsalz. Zur Gewinnung der in dem Salzwasser noch enthaltenen kleinen Menge versetzt man dieselbe (gerade wie bei der Fabrikation des Violett von Paris) mit Kalk, nimmt den Niederschlag in wenig Salzsäure auf und schlägt den Farbstoff durch Kochsalz nieder. — Zur Darstellung eines mehr blauen Violett arbeitet man unter Druck bei 80—100°.

Ausführung. Bei der Darstellung des *Benzylchlorids* erhitzt man das in Glasballons befindliche Toluol durch ein Chlorcalciumbad zum Kochen. Das Rohr, welches das Chlor einführt, mündet ziemlich dicht über der Oberfläche des Toluols. Die Reaktion findet vorwiegend in dem mit Gas und Dampf gefüllten Theile des Ballons statt. Ein aufwärtssteigender Kühler führt das abdestillirende Benzylchlorid und Toluol immer wieder zurück, die entweichende Salzsäure wird in mit Wasser gefüllten Ballons aufgefangen. Das fertige Benzylchlorid wascht man mit alkalihaltigem Wasser. — Die Darstellung des *Farbstoffs* selbst geschieht in gusseisernen Kesseln von 200 l Inhalt, welche gleichfalls mit einer Rückflusskühleinrichtung versehen sind. — Bei der Fabrikation blauer Violetts arbeitet man in Autoklaven.

Anilinbraun.

Uebersicht.

Man unterscheidet zwischen zwei Farbstoffen; der eine, Bismarkbraun, ist ein durch den Phenylrest substituirtes Rosanilin, man erhält es durch Einwirkung eines Anilinsalzes auf ein solches von Rosanilin. Es färbt Seide schön, namentlich aber Häute und Leder. Das Phenylendiaminbraun, Triamidoazobenzol entsteht bei der Einwirkung von Alkalinitrit auf Meta- oder Para-Diamidobenzol. Es färbt Wolle und Seide direkt.

Bismarkbraun.

Erzeugniss. Bismarkbraun, schwarzgrünes Pulver, ein durch den Phenylrest substituirtes Rosanilin. Es ist

löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure und wird aus diesen Lösungen durch neutrale Salze gefällt. Der Farbstoff giebt schöne Schattirungen auf Seide, namentlich aber auf Häuten und auf Leder, die er unmittelbar, ohne Mordant färbt.

Rohstoff. Salzsaures Anilin und salzsaures Rosanilin.

Fabrikation. Man lässt 4 Theile salzsaures Anilin und 1 Theil salzsaures Rosanilin bei 240° aufeinander einwirken; die Masse wird eine bis zwei Stunden im Kochen gehalten. Die Farbe, welche anfangs schön veilchenblauroth ist, geht plötzlich in Braun über. Der Vorgang ist beendigt, wenn sich Dämpfe entwickeln und an den kalten Theilen des Apparates niederschlagen, wobei gleichzeitig ein charakteristischer Knoblauchgeruch zu bemerken ist.

Phenylendiaminbraun.

Erzeugniss. Phenylendiaminbraun, Triamidoazobenzol, von gelbbraunem Aussehen. Seine wässrige Lösung färbt Wolle und Seide unmittelbar (ohne Mordant).

Rohstoff. Benzol (Nitrobenzol). Salpetersäure und Schwefelsäure, Zinn, Zink, Salzsäure, Kalium- oder Natriumnitrit.

Fabrikation. **Uebersicht.** Man stellt zunächst durch Nitrirung von Benzol (seltener von Nitrobenzol) Dinitrobenzol dar, amidirt dieses mittelst Zinn (Zink) und Salzsäure und lässt auf das Diamidobenzol eine neutrale Lösung von Kaliumnitrit einwirken.

Ausführung. *Darstellung von Dinitrobenzol.* Geht man (selten) vom Mononitrobenzol aus, so lässt man das Nitrobenzol in ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure einfliessen und erwärmt. Der Vorgang verlauft in Apparaten, wie sie bei der Fabrikation von Mononitrobenzol beschrieben sind; nur besitzen dieselben, um sie erwärmen zu können, einen doppelten Boden. Geht man (meist) vom Benzol aus, so lasst man in (100 kg) Benzol ein Gemisch von (100 kg) Salpetersaure (40° B.) und (150 kg) Schwefelsaure (66° B.) einfliessen. Wenn die Einwirkung beendigt ist, wird das Säuregemisch abgelassen und eine neue Menge Salpeterschwefelsaure (in demselben Verhältniss wie oben) zugesetzt. Dabei erhebt sich die Temperatur so hoch, dass der Verlauf fast immer ohne kunstliche Erwarmung beendigt wird. Das Dinitrobenzol wird anfangs mit warmem und dann mit kaltem Wasser gewaschen. —

Zur Amidirung des Dinitrobenzols lässt man zu einem
mische von einem Theile des letzteren und 12 Th. Zinn lan
Salzsäure hinzufliessen. Man ersetzt neuerdings einen grossen
des Zinns durch das billigere Zink. In dem Masse, als sich
bei dem Vorgang löst, wird es durch Zink, welches man best
bis zur Beendigung des Vorgangs zusetzt, niedergeschlagen.
der Lösung fällt man das salzsaure Salz des Diamidobenzols d
einen Ueberschuss von Salzsäure und scheidet durch Alkali die
Base ab. — Zur *Ueberführung des Diamidobenzols in*
braunen Farbstoff wird eine verdünnte und neutrale Lö
des ersteren, nach und nach, unter Vermeidung einer Tempe
erhöhung mit einer neutralen Lösung von Kalium- oder Natr
nitrit versetzt. Den sich dabei abscheidenden dunkelrothen
wascht man mit Wasser, dann mit koncentrirter Salzsäure, d
bildet sich eine Verbindung des braunen Farbstoffes mit Salzs
man löst dieselbe in Wasser und fällt die freie Basis mit Ammo
Dieselbe enthält noch kleine Mengen von zwei andern basis
Verbindungen beigemischt. Man kann sie davon durch Ausko
mit Wasser trennen. Die fremden beiden Stoffe bleiben d
zurück.

Phenolfarbstoffe.

Uebersicht.

Die wichtigsten vom Phenol und seinen Homolo
sich ableitenden Farbstoffe sind die Pikrinsäure (Trini
phenol) [gelb], das Goldgelb, Victoriaorange (Dinitrol
sol), die Rosolsäure oder das Corallin, dessen färbender Ha
bestandtheil das Aurin ist [gelbroth bis gelb], endlich das
haft feuerrothe, der Cochenille ähnliche Eosin, eine ät
artige Verbindung von Phtalsäure und Resorcin (Diphen
in der 4 Wasserstoffatome durch Brom ersetzt sind (Te
bromfluorescein). Auch die Methyläther des Eosins (Met
eosin. Primerose) finden in neuerer Zeit als Farbst
Verwendung. Einige früher fabricirte Phenolfarbsto
Phenylbraun oder Phénicienne, ein Gemenge von wa
scheinlich Dinitrophenol und einer schwarzbraunen Humuss
stanz, ferner das Azalin und Paeonin, beides Abkömmli
des Corallins (Rosolsäure) werden nicht mehr dargest
Die künstliche Darstellung des Orcins $C_6H_3.CH_3(O$
des Farbstoffs der Orseille ist technisch noch nicht ge
entwickelt, um in der Fabrikation Eingang zu finden.
erhält es durch Sulfurirung des Monochlortoluols $C_6H_4.Cl.CH_3$
schmelzen dieser Sulfosäure ($C_6H_3.Cl.SO_2OH.CH_3$) mit ein
Ueberschusse von Alkali: $C_6H_3.Cl.SO_2OK.CH_3 + 2\,KOH$
$C_6H_3(OH)_2CH_3$ (Orcin) + $SO_3.KOK$.

Pikrinsäure.

Allgemeines. Statistik. In Frankreich sollen jährlich 80—100 t Pikrinsäure fabricirt werden.

Erzeugniss. Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, Trinitophenol, gelbe Krystallblättchen (Schmp. 117°). Sie wird namentlich in der Seiden- und Wollfärberei zum Gelb- und Grünfärben, das letztere mit blauen Farbstoffen (Indig, Berliner Blau) vermischt, in grosser Menge auch zum „Gelben" des Methylgrüns verwandt. — Nicht unerhebliche Mengen gehen auch in die Fabrikation der Sprengstoffe.

Rohstoff. Phenol und Salpetersäure (1,3 spec. Gewicht).

Fabrikation. Man tropft das Phenol langsam in Salpetersäure und erwärmt nach einiger Zeit zur Beendigung des Vorgangs. Die Pikrinsäure scheidet sich beim Erkalten aus. Sie wird aus kochendem Wasser, dem $^1/_{1000}$ Schwefelsäure zugesetzt ist, umkrystallisirt.

Anhang. Das **Goldgelb, Victoriaorange,** Dinitrokresolammon $C_6H_2 . CH_3 . (NO_2)_2 OH . NH_3$ ein rothes bei 100—110° schmelzendes Pulver, wird in der Gelbfärberei in beschränktem Umfange angewandt und entsprechend der Pikrinsäure durch Nitrirung von Kresol dargestellt.

Granatbraun (Grénat soluble) ist purpursaures Kalium $C_8H_4N_5O_5.OK$. Es kommt seiner Explosionsgefährlichkeit wegen (mit Glycerin versetzt) in Teigform in den Handel und bildet einen rothen, als Ersatz für Orseille vorgeschlagenen Farbstoff. Man stellt ihn durch Einwirkung von Cyankalium auf eine Lösung von Pikrinsäure dar: $C_6H_2(NO_2)_3OH$ (Pikrinsäure) $+ 3KCN + 2H_2O = C_8H_4N_5O_5.OK$ (Isopurpursaures Kalium) $+ NH_3 + (CO)(OK)_2$.

Corallin.

Erzeugniss. Corallin, Aurin, Tropaeolin, Paeonin, Jerichoroth, Phenylroth, Rosolsäure, ein gelbrother (scharlachrother) Farbstoff. Man unterscheidet zwischen gelbem und rothem Corallin. Corallin löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in alkoholisch gemachten und in Alkohol u. s. w. Es ist ein noch nicht vollständig aufgeklärtes Gemenge ver-

schiedener Verbindungen. Der Hauptbestandtheil des F… von Dale und Schorlemmer „Aurin“ genannt, hat nach E. und O… (1878) die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_4 = (OH \cdot C_6H_4)_2C.OH.C$… nach anderen Forschern $C_{19}H_{14}O_3$, also dasselbe minus H_2O. … stallisirt aus Alkohol, Essigsäure und Salzsäure und geht durch… tion in ein Leukaurin $(OH \cdot C_6H_4)_2C \cdot OH \cdot C_6H_5$ über. Nich… tisch mit dem Corallin ist der von Caro und Wanklyn d… handeln einer sauren Fuchsinlösung mit Kaliumnitrit und… folgende Zersetzung der Diazoverbindung mit Salzsäure und… dargestellte Körper (Pseudocorallin). Derselbe hat die Zu… setzung $C_{24}H_{18}O_{10}$. Das Aurin entspricht dem Pararosanil… Rosolsäure dem Rosanilin.

Rohstoff. Phenol (krystallisirtes), Schwefel… (66° B.), Oxalsäure, Ammoniak.

Fabrikation. Zur Darstellung des *gelben Cor*… mischt man (in einem Sandsteingefässe) 8 kg krystal… Phenol und 3,2 kg Schwefelsäure (66° B.) und füg… 6—8 Stunden 4,8 kg Oxalsäure hinzu. Das Ge… wird im Oelbade so rasch wie möglich auf 110… hitzt und 24 Stunden lang auf dieser Temperatur er… Den dicken Syrup kocht man in emaillirten, gussei… Gefässen unter fortwährendem Rühren so lange mit W… aus, bis das letztere eine rothe Farbe annimmt, wa… beim dritten oder vierten Male geschieht. Das zurü… bende Corallin wird getrocknet. — Um das *rothe Co*… zu gewinnen, wird das gelbe (2 Th.) mit Ammoniak (1 Th.) (… Oelbade in Autoklaven) etwa eine Stunde lang auf 125—140° … Ist der gewünschte Farbenton noch nicht erzielt, so erwärm… länger. Die Masse wird in mit Schwefelsäure angesäuertem … aufgerührt, absitzen lassen und getrocknet.

Eosin.

Allgemeines, s. allgem. Th. d. Abschn.

Erzeugniss. Eosin. Das Kaliumsalz des Tetra… fluorescein $C_{20}H_8Br_4O_5$, ein rothbraunes Pulver, in… kleine glänzende Blättchen schimmern. Der Farbsto… bläulichroth und der Cochenille ähnlich; er be… diese daher in der Wollfärberei. Das Eosin kommt i… schiedenen Schattirungen in den Handel. Es ist in W… und in Alkohol löslich, die freie Säure ist ein ziegel… aus Eisessig krystallisirbarer Stoff. Schattenseite des E… ist seine geringe Lichtbeständigkeit.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Benzol. Schwefelsäure, Soda, Aetznatron, Naphtalin, Kaliumchlorid, Salzsäure, Brom.

Fabrikation. Theoretisches. Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid $C_8H_4O_3$ auf Phenole (Phenol, Hydrochinon, Brenzkatechin, Resorcin u. s. w.) entstehen unter dem Einflusse von wasserentziehenden Stoffen (Schwefelsäure), die Phtaleine, welche als solche Farbstoffe darstellen oder leicht in diese übergeführt werden können. Z. B. $C_8H_4O_3$ (Phtalsäureanhydrid) + $2 C_6H_6O$ (Phenol) = $C_{20}H_{14}O_4$ (Phtalein) + H_2O. Das Phtalein löst sich in Alkalilauge mit Fuchsinfärbung. — In gleicher Weise lässt sich das Phtalein des Brennzkatechins erhalten, welches mit dem Hämatoxylin verwandt ist. Bei Erhöhung der Temperatur entsteht Alizarin: $C_8H_4O_3$ (Phtalsäureanhydrid) + $C_6H_6O_2$ (Brennzkatechin) = $C_{14}H_8O_4$ (Alizarin) + H_2O. — Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Hydrochinon entsteht neben dem Phtalein das dem Alizarin isomere und demselben ähnliche Chinizarin $C_{14}H_8O_4$. — Das Phtalein der Pyrogallussäure ist das dem Hämatein sehr ähnliche Gallein $C_{20}H_{12}O_7$. Es liefert mit conc. Schwefelsäure erhitzt einen grünen Farbstoff, das Coerulein $C_{20}H_{10}O_7$.

Betrieb. Die Ztschr. f. d. chem. Grossgewerbe I, 190 beschreibt die Fabrikation des Eosins folgendermassen: Durch Einleiten von heissen Benzoldämpfen (1 Th.) in koncentrirte auf 240° erwärmte Schwefelsäure (4 Th.) wird zunächst Benzoldisulfosäure dargestellt. Man verdünnt mit dem zehnfachen Volumen Wasser, neutralisirt mit Kalk, decantirt, fällt den Kalk mit Soda aus und verdampft das Filtrat zur Trockne. Das so dargestellte benzoldisulfosaure Natrium schmilzt man in eisernen Töpfen bei 250° mit der fünffachen Menge kaustischen Natrons zusammen (in einem Oelbade mit mechanischer Rührvorrichtung). Nach vierundzwanzig- bis sechsunddreissigstündiger Schmelze wird der Inhalt der Gefässe auf abgekühlte gusseiserne Platten entleert, nach dem Erstarren zerkleinert, in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt und zum Auskrystallisiren des grössten Theils des Natriumsulfats der Ruhe überlassen. Den Mutterlaugen entzieht man ihren Resorcingehalt durch Ausschütteln mit Aether. — Die Herstellung der Phtalsäure geschieht durch Erhitzen von Naphtalin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure (Bildung von Naphtalinchloriden). Umkrystallisiren derselben aus heissem Petroleum, Entfernung des letzteren vermittelst Nachwaschens mit Petroleumäther und Behandlung der rückständigen Krystalle mit Salpetersäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren

und schliessliches Schmelzen im Oelbade erhält m
Phtalsäure in reiner, wasserfreier Form. — Wenn ma
Theile Resorcin und 1 Th. Phtalsäure bei 195—20
sammenschmilzt, bis das Gemisch vollständig dick ge
ist, so erhält man nach Auskochung der Schmel
Wasser im Rückstand das Fluoresceïn. Durch Beha
des letzteren mit Brom wird dann das Eosin gew
$C_{20}H_{12}O_5 + 4\,Br_2 = C_{20}H_8Br_4O_6 + 4\,HBr$. — Man
dasselbe zuletzt durch Behandlung mit Kaliumcarbo
Kalium.

Naphtalinfarbstoffe.

Allgemeines.

Des niedrigen Preises des Naphtalins wegen is
vielfach bemüht gewesen, Farbstoffe aus demselben darzu
Diese sind auch beständiger als die des Anilins. Aber nu
haben allgemeine Einführung gefunden, nämlich ein r
das Rosonaphtylamin (Magdala-, Sedanroth) welche
Naphtalin der Zusammensetzung (aber nicht der Consti
nach) in derselben Beziehung steht wie das Rosanili
Benzol, und ein gelber, das Dinitronaphtol (Manch
Martius-, Ganahlgelb), $C_1\ H_6(NO_2)_2(OH)_2$. Das Naphth
verhalt sich insofern dem Anilin ahnlich, als es unter dem E
oxydirender wie reducirender Stoffe mannigfache rothe, viole
blaue Farbstoffe liefert. Dieselben sind aber, da ihnen Feuer und
fehlt, fast ganz wieder verlassen. Unter denselben Oxydatio
haltnissen, unter denen man aus dem Anilin auf der Faser
schwarzen Farbstoff erzeugt, erhalt man aus dem Naphtalin
violetten, dessen Schattirungen denen des Garancin ahnlich
Auch sie haben sich gegenüber dem kunstlichen Alizarin ni
halten vermocht. Dasselbe gilt von dem, dem Alizarin entsp
den Naphtazarin $C_{10}H_4(OH)_2O_2$. Man erhalt es durch Er
von Binitronaphtalin mit Zink und concentrirter Schwefelsäu
200° (Roussin). — In neuerer Zeit findet eine Reihe von orange
Naphtalinfarbstoffen unter dem Namen Tropaoline Eingang
sind Sulfosauren hydroxylirter und amidirter Azokorper. —
das Orangé, ein dem Chrysoidin ahnlicher Korper (s. d.) kan
Naphtalinfarbstoffen zugezahlt werden.

Rosonaphtylamin.

Erzeugniss. Naphtalinroth, Magdalaroth, Seda
salzsaures Rosonaphtylamin $C_{30}H_{21}N_3 \cdot HCl$ ein sch
rothes, undeutlich krystallinisches Pulver, dessen al

lische Lösung einen besonders schönen Dichroismus zeigt. Sie ist im durchfallenden Lichte (in verdünnter Lösung) durchsichtig rosenroth, im reflectirten undurchsichtig feuerfarbig. Der Farbstoff besitzt diese Fluorescenz auch auf der damit gefärbten Seide, welche rosenroth gefärbt ist und einen orangefarbigen Schimmer zeigt. Wolle wird nur matt gefärbt. Die Färbekraft des Naphtalinroth ist nicht geringer als die des Fuchsins, die Beständigkeit ist grösser. Es ist aber nicht gut verwendbar für dunkele Töne.

Rohstoff. 1) Naphtalin, 2) Salpetersäure und Schwefelsäure, 3) Eisen und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure, 4) Salpetrige Säure.

Fabrikation. Uebersicht. Die Darstellung zerfällt wie die des Fuchsins in die Erzeugung von Naphtylamin aus Naphtalin und in die Ueberführung dieser Base in den Farbstoff. — Dem *ersten Theile* des Verfahrens liegen dieselben Umsetzungen zu Grunde wie der Fabrikation des Anilins. Man bildet zunächst durch Nitrirung des Naphtalins Mononitronaphtalin und reducirt dieses mit Eisen und Essigsäure oder mit Zinn und Salzsäure: 1) $C_{10}H_8 + NO_2.OH = C_{10}H_7NO_2 + H_2O$, 2) $C_{10}H_7.NO_2 + H_6 = C_{10}H_7.NH_2 + 2H_2O$. — Die *Darstellung des Farbstoffs* weicht von der des Rosanilins ab. Man führt nämlich das Naphtylamin zunächst in Azodinaphtyldiamin über: $2C_{10}H_9N + NO.OH = C_{20}H_{15}N_3 + 2H_2O$. Das Azodinaphtyldiamin wird alsdann mit Naphtylamin (richtiger dem Acetat desselben) in Wechselwirkung gesetzt: $C_{20}H_{15}N_3 + C_{10}H_7.NH_2 = C_{30}H_{21}N_4$ (Naphtalinroth) $+ NH_3$.

Ausführung. *Darstellung von Nitronaphtalin.* Zur Nitrirung wird in einen grossen, gusseisernen, emaillirten Papinschen Topf 1 Th. Naphtalin und ein Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure mit 5—6 Th. Salpetersäure gebracht. Man rührt 2—3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur. Das alsdann abgeschiedene Nitronaphtalin wird von der Säure getrennt, dann mit alkalischem Wasser (um die Säure fortzunehmen), darauf mit warmem, endlich mit kaltem gewaschen und gepresst. Es bildet eine citronengelbe krystallinische Masse. — Die Reduktion geht in gusseisernen Retorten, die mit Destillationsvorrichtungen versehen sind, über freiem Feuer von statten. Auf 2 Th. Nitronaphtalin, welche mit 2 Th. Eisenfeilspähnen gemischt und zum Schmelzen gebracht werden, giebt man nach und nach 2 Th. Essigsäure. Der Vorgang beginnt sofort und verläuft rasch. Nach Zusatz von 2 Th. Kalk wird Naphtylamin abdestillirt, zur Reinigung gewaschen, gepresst und mit Wasserdampf destillirt. Man kann es auch durch Bildung des leicht krystallisirenden salzsauren Salzes reinigen. Das reine Naphtylamin krystallisirt in weissen seidenglänzenden, abgeplatteten Nadeln (Schmp. 50°, Sdp. 300°). —

Darstellung des Rosonaphtylamins. Das Azodinaphtyldiamin stellt man durch Behandlung einer alkoholischen Losung von Naphtylamin mit salpetriger Saure dar oder durch Einwirkung von salzsaurem Naphtylamin auf ein Gemisch von Kaliumnitrit und Aetzkali: $2C_{10}H_7.NH_2.HCl + NO.OK + KOH = C_{20}H_{15}N_3 + 2KCl + 3H_2O$. Das Azodinaphtyldiamin krystallisirt in schonen rothen Nadeln, welche das Licht grun zuruckwerfen (Schmp. 136°). — Zur Ueberfuhrung in den Farbstoff bringt man in einem Ballon von 10—12 l Inhalt 3 kg Azodinaphtyldiamin, 3 kg pulverisirtes Naphthylamin, 2,55 Essigsaure und erhitzt auf 150°. Der Farbstoff entwickelt sich nach und nach. Sobald sich am Rande des Ballons eine violette Farbung zeigt, setzt man noch 150—200 g Eisessig zu und giesst den Inhalt des Ballons auf gusseiserne emaillirte Bleche. Um die rohe Masse vom Naphtylaminacetat, violetten Farbstoffen und anderen Nebenprodukten zu reinigen, löst man sie in mit Salzsaure angesauertem Wasser, filtrirt, neutralisirt mit Natriumcarbonat und fallt den Farbstoff mit Kochsalz. Dieses Reinigungsverfahren wird mehrere Male wiederholt. — Man kann auch die rohe Masse dadurch reinigen, dass man sie mit einem Ueberschusse von Alkali zersetzt und das dadurch in Freiheit gesetzte Naphtylamin mit Wasserdämpfen abdestillirt. Das zurückbleibende Rosonaphtylamin wird in salzsaures Salz ubergeführt und wie oben gereinigt.

Naphtalingelb.

Erzeugniss. Naphtalingelb, Martinsgelb, Gaunahgelb, Manchestergelb, Jaune d'or: die Calcium- oder Natriumverbindung des Binitronaphtol $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, ein schön gelber, krystallinischer Farbstoff, welcher Wolle und Seide in allen Tönen vom Citronen- bis zum Goldgelb ohne Mordant färbt. Mit 1 kg Farbstoff lassen sich 200 kg Wolle schön farben. Gegenuber der Pikrinsaure hat das Naphtalingelb den Vorzug, ein reineres „gelb" zu liefern und mit Wasserdampfen nicht flüchtig zu sein (sich daher im Stoffdruck durch das s. g. Dampfen befestigen zu lassen). In England wird es zum Nuanciren von Fuchsin verwandt.

Rohstoff. Naphtalin, Schwefelsäure, Salpetersäure, Soda, Potasche.

Fabrikation. **Uebersicht.** Ursprünglich (Martius und Griess) führte man das Naphtylamin durch Behandlung mit salpetriger Säure zunächst in salzsaures Diazonaphtalin über: $C_{10}H_7.NH_2.HCl + NO.OH = C_{10}H_6N_2.HCl + 2H_2O$. Das Diazonaphtalin wurde dann durch Salpetersäure in Dinitronaphtol verwandelt: $C_{10}H_7N_2Cl + 2NO_2.OH = C_{10}H_5(NO_2)_2OH + H_2O + N_2 + HCl$. — Gegenwärtig stellt man allgemein zunächst Naphtol dar und nitrirt dieses.

Um *α-Naphtol zu erhalten* wird Naphtalin zunächst sulfurirt $C_{10}H_8 + SO_2(OH)_2 = C_{10}H_7.SO_3.OH + H_2O$, die neben der α-Verbindung entstehende, (als Calciumsalz schwerlösliche) β-Naphtalinsulfosäure wird darauf als Calciumsalz beseitigt und die erstere durch Schmelzen mit Kali in α-Naphtol übergeführt: $C_{10}H_7.SO_2.OK + KOH = C_{10}H_7.OH + SO_2K.OK$. — Das Naphtol *nitrirt* man dann bei 100° mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Ausführung. Bei der *Sulfurirung* darf eine Temperatur von 80° nicht überschritten werden. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser verdünnt, das unangegriffene Naphtalin abfiltrirt, das Filtrat mit Kreide neutralisirt, filtrirt u. eingedampft. Dabei scheidet sich der grösste Theil der β-Verbindung als Calciumsalz ab. Man filtrirt wiederum, führt im Filtrat das Calciumsalz durch Behandlung mit Soda in das Natriumsalz über und bringt die Lösung dieses letzteren mit einem Gemische von Soda und Potasche zur Trockne. Nun wird die Masse einige Zeit lang in Autoklaven auf 280—300° erhitzt, dann in Wasser gelöst und die Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure übersättigt. Dabei scheidet sich das α-Naphtol ab, es wird über freiem Feuer mit Wasserdampf destillirt und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt. Es krystallisirt in glänzenden, bei 94° schmelzenden Nadeln. — Das *Nitriren* besitzt nichts eigenthümliches. Die nitrirte Verbindung wird mit Wasser gewaschen.

Anthracenfarbstoffe.*)

Künstliches Alizarin.

Allgemeines. Wirthschaftliches und Geschichtliches. Die Fabrikation des künstlichen Alizarins veranschaulicht (wie die der Theerfarbstoffe überhaupt) in besonders treffender Weise die wirthschaftliche Bedeutung der Verwerthung von Abfallstoffen der Industrie. Güter (Steinkohlentheer), die vorher gar keinen oder doch nur einen sehr geringen Tauschwerth hatten, wurden mit einem Schlage so werthvoll, dass sich der Transport aus den Gasfabriken Englands nach dem Continente lohnte. — Die Industrie ist durch die Entdeckungen von Gräbe u. Liebermann begründet (s. Fabrikation) und besteht erst seit dem Jahre 1870. Vom Versuchsstadium hat sie sich seitdem zu einem bedeutenden Industriezweige emporgeschwungen und ist eine vorherrschend deutsche Industrie (s. allgem. Th. d. Abschn.).

---

*) Ausf. in Gräbe und Liebermann's Artikel in Hofmann's Ber. üb. d. Entw. d. chem. Ind.

Die ersten Fabriken, denen es gelang, die Darstellung des Alizarins im Grossen durchzuführen, waren die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, Perkin & Son in London, Meister, Lucius & Brüning in Hoechst und Gebrüder Gessert in Elberfeld. Die beiden letzten hatten die ersteren sogar zeitweise überflügelt. Die Menge des 1873 fabricirten Alizarins deckte den Bedarf an Krappfarbstoff, der annähreud auf 50 Mill. kg Wurzeln (mit 1 - $1^1/_2$ Proc. Farbstoff) im Werthe von ungefähr 45 Mill. *M* geschätzt wurde, noch nicht ganz zu einem Fünftel. Jetzt wird alljährlich mehr künstliches Alizarin dargestellt, wie früher in einer Jahresernte an Krapp enthalten war. Nach einer statistischen Uebersicht der Krappproduktion Avignons und des südlichen Frankreichs während der letzten 10 Jahre werden dort jährlich im Durchschnitt 22 815 000 kg Krappwurzeln erzeugt. Dazu kommen 1 000 000 kg aus dem Elsass, so dass sich die jährliche Produktion in Frankreich und im Elsass auf 23 815 000 kg stellt. — Im Jahre 1871 wurden 125 000—150 000 kg Alizarinpaste von 10 Proc. fabricirt, 1872 400 000—500 000 kg, 1873 900 000—1 000 000 (im Werthe von 10—12 Mill. *M*). 1875 schätzte man die Gesammtmenge des täglich fabricirten Alizarins auf 15 000 kg 10 procentiger Paste. Gleichen Schritt damit hält die Fabrikation von Anthracen. Die Krapppreise sind daher im fortwährenden Sinken begriffen und der Krappbau geht zurück. Der Preis des künstlichen Alizarins fiel von 20 *M* für das kg (im Jahre 1870) auf 2 *M* (1878). Man hat ohne Erfolg im Rhonedepartement, wo der Krappbau eine Fläche von mehr als 20 000 ha bedeckt, Versuche angestellt, durch bessere Düngung und sorgfältigere Auswahl des Samens eine erhöhte Farbstoffbildung zu erzielen.

Da das künstliche Alizarin in einer bequem verwendbaren Form (s. u.) in den Handel kommt, durch topischen Aufdruck, gleichzeitig mit anderen Farbstoffen, die Herstellung gefärbter Kattune bedeutend vereinfacht und sich durch Schönheit und Echtheit der Farben auszeichnet, so ist es mit Leichtigkeit in die Zeugfärberei und Druckerei eingeführt und hat bedeutende Fortschritte in derselben hervorgerufen. Die sich der Einführung in die Türkischrothfärberei anfangs entgegenstellenden Schwierigkeiten sind jetzt vollkommen überwunden. Der neueste Bericht der kaufmännischen Gesellschaft zu Zürich erklärt: dass die Erfindung des Alizarins es fraglich mache, ob künftig die Türkischrothfärberei der Schweiz auf dem Weltmarkte concurrenzfähig bleibe. Letztere verdankte ihren Vorsprung der dort üblichen Abkürzung des Verfahrens. Dasselbe ist aber gegenüber der Färberei mit Alizarin immer noch sehr zeitraubend und complicirt. Die gewöhnliche Krapp- und Garancinefärberei, welche eine Zeitdauer

›n $1^1/_2$ bis 2 Stunden und eine genaue Beobachtung der Farbebad-
mperatur erforderte, ist ebenfalls durch das in wenig Minuten
ahe beim Kochpunkte ausführbare Farben mit künstlichem Alizarin
deutend vereinfacht. — Die Surrogate des Krapps, die Farbhölzer,
at das Alizarin schon jetzt fast vollkommen verdrängt.

Erzeugniss. Alizarin, eine je nach ihrer Reinheit elbe oder ins braune übergehende, ziemlich dünnflüssige aste, welche neben reinem Alizarin wechselnde Mengen on Isopurpurin und Flavopurpurin enthält.

Im Handel wird unterschieden zwischen Blaustich nd Gelbstich (Scarlet), wovon der erstere vorherrschend as Alizarin besteht, der letztere wenig oder gar kein Ali- arin enthält, vielmehr wesentlich ein Gemisch von Iso- und lavopurpurin darstellt. Die Bezeichnung der beiden Ali- rinsorten gründet sich darauf, dass Alizarin mit Thonerde- eize ein bläuliches Roth giebt, Flavopurpurin dagegen ein urig gelbes Roth, Isopurpurin einen mittleren Ton. Zur arstellung des Violetts werden die alizarinreichen Blau- iche angewandt.

Neben den angeführten färbenden Bestandtheilen kann e Paste des Handels noch Monooxyanthrachinon, Anthra- avinsäure, Isoanthraflavinsäure und auch wohl etwas An- rachinon enthalten.

Das Alizarin kommt in Glasgefässen, Zinkbüchsen oder dich- n Holzfässchen in den Handel.

Zusammensetzung und Herkunft der Bestandtheile es Alizarins. Das Alizarin stellt ein Dioxyanthrachinon dar $_6H_4.CO.CO.C_6H_2.OH.OH$ (Gräbe und Liebermann). Purpurin nd Isopurpurin enthalten ein Wasserstoffatom weniger und ne Hydroxylgruppe mehr als das Alizarin $C_{14}H_5O_2(OH)_3$. Pseudo- rpurin ist Trioxyanthrachinoncarbonsäure. Isopurpurin giebt it Eisenbeizen ein fahles Grau. Es hat vor dem Purpurin m Vorzug der Beständigkeit gegen Seifen, von der Avivage Färberei) wird es leichter als Alizarin angegriffen. (Es enteht i der Fabrikation aus Anthrachinonbisulfosäure.) — Anthrachi- on $C_6H_4.CO.CO.C_6H_4$ entsteht bei fehlerhaft geleitetem Processe gar in bedeutender Menge. Es kann sich aus der Anthrachinonsulfo- ure bilden: $C_{14}H_7O_2.SO_2.ONa + Na.OH = C_{14}H_8O_2 + SO_2(ONa)_2$. ach Gräbe's Beobachtungen entsteht es durch Reduktion des lizarins mittelst Wasserstoff im stat. nasc., dieser tritt in den Alkali- hmelzen bei hinreichend hoher Temperatur leicht auf, bei hoher Tem- ratur bildet sich am meisten Anthrachinon. Das Monoxyanthrachi- n entsteht bei niedrig gehaltener Temperatur beim Schmelzprocesse s der Anthrachinonmonosulfosäure: $C_{14}H_7O_2.SO_2.ONa + Na.OH =$ $_{14}H_7O_2.OH + SO_2.Na.ONa$. Es bildet keine unlöslichen Lacke, dert daher den Farbenton beim Färben nicht und ist nur inso-

fern schädlich als es den Procentsatz an wirklichem Farbstoffe vermindert. — Die Anthraflavinsäure $C_6H_3.OH.CO.CO.C_6H_3.OH$, also isomer mit dem Alizarin, hat sehr grosse Aehnlichkeit mit dem Oxyanthrachinon. — Gräbe und Liebermann geben folgende Uebersicht der verschiedenen aus dem Pflanzenreich stammenden und der künstlich erhaltenen Oxyanthrachinone.

	$C_{14}H_7O_2OH$	$C_{14}H_6O_2(OH)_2$	$C_{14}H_5O_2(OH)_3$	$C_{14}H_4O_2(OH)_4$	$C_{14}H$…
Aus Krapp	–	Alizarin, Xanthopurpurin, Isoalizarin	Purpurin	Pseudopurpurin	
Aus anderen Pflanzen.		Frangulinsäure, Morindon (?)	Purpurin	—	
Aus Anthracen	Oxyanthrachinon	Alizarin, Anthraflavinsäure	Isopurpurin, Purpurin		
Aus Oxybenzoesäure	—	Anthraflavon	–	Anthrachryson, Rufiopin	[illegible]
Aus Phtalsäure	Erythroxyanthrachinon, Oxyanthrachinon	Chinizarin, Alizarin	Purpurin (indirekt)	–	
Aus Chrysamminsäure	—	Chrysazin	Oxychrysazin	—	

Die Chrysophansäure und das Emodin, in der Rhabarberwurzel vorkommend, sind Farbstoffderivate des dem Anthracen sehr nahe stehenden Methylanthracens.

Nebenerzeugnisse. Chromalaun. Derselbe wird vielfach in den Fabriken wieder auf Chromsäure verarbeitet.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Anthracen (Bd. I, 91). Die grösste Menge des in Deutschland verarbeiteten Anthracens kommt noch aus England. (Das Rohanthracen enthält nur 20—40 Proc. reines Anthracen; durch Auflösen in Naphta und Krystallisiren daraus wird es gereinigt, lässt sich so aber nur auf 50 Proc. bringen. — In diesem Zustande wird es auf Anthrachinon verarbeitet. Bei der Reinigung des rohen Anthrachinons mittelst Schwefelsäure (s. d.) wird die bedeutende Menge der Verunreinigungen vollkommen abgeschieden (Rich. Meyer). — **Hülfsrohstoff.** 1) Kaliumbichromat und Schwefelsäure. 2) Nordhäuser Schwefelsäure (möglichst stark) bezw. Schwefeltrioxyd. 3) Salpetersäure. 4) Aetznatron. 5) Chlorsaures Kalium.

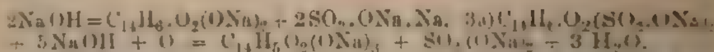
Fabrikation. Uebersicht und Geschichte. Die Feststellung der Thatsache, dass das Alizarin ein Derivat des Anthracens sei (Gräbe und Liebermann), führte die Entdecker zur Darstellung des Alizarins aus dem Anthracen. Die anfangs schwierigen und kostspieligen Umsetzungen sind gegenwärtig zu einer die Fabrikation gewissermassen abschliessenden Vollendung ausgebildet.

I) Die erste von Gräbe und Liebermann angegebene Darstellungsmethode (engl. und französisch. Patent vom 18. November 1868) schreibt vor, das Anthracen zunächst (1) in Anthrachinon überzuführen und in diesem durch Erhitzen mit Brom in verschlossenen Gefässen auf 80 - 180° zwei Wasserstoffatome durch Brom zu ersetzen (2), dann (3) das Dibromanthrachinon durch Behandlung mit Kaliumhydroxyd in Alizarin zu verwandeln.

1) $C_{14}H_{10}$ (Anthracen) + 3O = $C_{14}H_8(O_2)$ (Anthrachinon) + H_2O.
2) $C_{14}H_8(O_2)$ + 4 Br = $C_{14}H_6Br_2(O_2)$ (Dibromanthrachinon) + 2 HBr.
3) $C_{14}H_6Br_2(O_2)$ + KOH = $C_{14}H_8O_4$ (Alizarin) + 2 KBr.

II. Durch weitere Versuche gelang es Gräbe und Liebermann, durch direkte Behandlung des Anthracens mit Brom die Darstellung von reinem Anthrachinon zu umgehen. Die Reaktionen vollziehen sich folgendermassen: 1) $C_{14}H_{10}$ (Anthracen) + 4 Br = $C_{14}H_8Br_2$ (Dibromanthracen) + 2HBr. 2) $C_{14}H_8Br_2$ + 4Br = $C_{14}H_8Br_2.Br_4$ (Dibromanthracentetrabromid). 3) $C_{14}H_8Br_2.Br_4$ + 2 K . OH = $C_{14}H_6Br_4$ (Tetrabromanthracen) + 2KBr + $2H_2O$. 4) $C_{14}H_6Br_4$ + 2O (aus Salpetersäure) = $C_{14}H_6Br_2O_2$ (Dibromanthrachinon) + 2Br. Das Dibromanthracen wird dann wie beim ersten Processe (I,3) durch Kaliumhydroxyd in Alizarin übergeführt. In allen diesen Reaktionen kann das Brom durch (das weniger bequeme) Chlor ersetzt werden. — Gräbe und Liebermann verbanden sich, um das Verfahren in die Fabrikation einzuführen mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Ludwigshafen). Anfangs wurde nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren gearbeitet. Man liess dasselbe aber fallen, als sich zeigte, dass mit Hülfe der Anthrachinonsulfosäure das Alizarin einfacher zu gewinnen war.

III. Gräbe, Liebermann und Caro sowie Perkin (dieser einen Tag später) nahmen im Juni 1869 darauf ein englisches Patent. Bei der Behandlung von Anthrachinon mit Schwefelsäure entstehen neben einander Anthrachinonmono- und -Disulfosäure: 1) $C_{14}H_8(O_2)$ + $SO_2(OH)_2$ = $C_{14}H_7.O_2.SO_2.OH$ + H_2O. — 1a) $C_{14}H_8(O_2)$ + 2 $SO_2(OH)_2$ = $C_{14}H_6.O_2(SO_2OH)_2$ + $2H_2O$. Die erstere Reaktion (1) verlauft bei Anwendung schwächerer Säure, niedrigerer Temperatur und kurzer Einwirkung, die letztere (1a) durch Steigerung und Verstärkung all dieser Umstände. Die nur Monosulfosäure enthaltenden Massen liefern nachher das Alizarin für Violett, die Disulfosäurehaltigen ein an Isopsurpurinreicheres für Roth. Beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd und einem Oxydationsmittel gehen dann die beiden Sulfosäuren in Alizarin über, die Bisulfosäure liefert hierbei fast ausschliesslich Trioxyanthrachinon oder Isopurpurin: 2) $C_{14}H_7.O_2.SO_2.ONa$ + 3Na.OH + O = $C_{14}H_6.O_2(ONa)_2$ + $SO_2.ONa.Na$ + $2H_2O$. 3) $C_{14}H_6.O_2(SO_2.ONa)_2$ +



$2NaOH = C_{14}H_6.O_2(ONa)_2 + 2SO_2.ONa.Na.$ 3a) $C_{14}H_5.O_2(SO_2.ONa)_2 + 5NaOH + O = C_{14}H_5O_2(ONa)_3 + SO_2(ONa)_2 + 3H_2O.$

IV. Ausser der eben beschriebenen, jetzt fast ausschliesslich befolgten Methode (III) hat sich nur noch eine vierte, ebenfalls gleichzeitig im November 1869 von Perkin und von Gräbe und Liebermann aufgefundene, (hauptsächlich in der Fabrik von Perkin & Son) eingeführt. Sie bezweckt die Umgehung der Anthrachinonfabrikation und liefert wesentlich ein Alizarin für Roth. Man ersetzt das Anthrachinon durch Bichlor- oder Bibromanthracen, welches mit Schwefelsäure allein oder mit einem Oxydationsmittel Antrachinonsulfosäure liefert: 1) $C_{14}H_{10} + 4Cl = C_{14}H_8Cl_2$ (Bichloranthracen) $+ 2HCl$. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure über 200° geht das Bichloranthracen direkt in Anthrachinonbisulfosäure über: 2) $C_{14}H_8Cl_2 + 3SO_2(OH)_2 = C_{14}H_6.O_2(SO_2.OH)_2 + 2HCl + SO_2 + 2H_2O$. Nach dem von Perkin beschriebenen Processe zerfällt dieser Vorgang in 2 Abschnitte: Durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° erhält man die Bichloranthracenbisulfosäure, welche durch Oxydationsmittel (Braunstein u. s. w.) in Anthrachinonbisulfosäure übergeht. 2I) $C_{14}H_8Cl_2 + 2SO_2(OH)_2 = C_{14}H_6.Cl_2(SO_2OH)_2 + 2H_2O$. 2II) $C_{14}H_6.Cl_2(SO_2OH)_2 + O_2 = C_{14}H_6.O_2(SO_2.OH)_2 + 2Cl$. Das Disulfoanthrachinon wird dann 3) wie bei den anderen Verfahren, mit Natriumhydroxyd geschmolzen.

Die vielen sonst noch in Vorschlag gebrachten Verfahrungsweisen sind, weil unfruchtbar, hier nicht weiter mitgetheilt.

Ausbeute. Theoretisch lässt sich aus reinem Anthracen das gleiche Gewicht von trockenem Alizarin gewinnen. Da neben dem Alizarin noch eine Reihe von Nebenprodukten entsteht (s. Erzeugniss), so schwankte die Ausbeute bis in die neuste Zeit zwischen 50 und 60 Proc. Gegenwärtig gewinnt man fast die theoretische Menge.

Die *Fabrikation des Alizarins* zerfällt demgemäss gegenwärtig in 1) die Darstellung von Anthrachinon, 2) Sulfurirung des Anthrachinons, 3) Schmelzen der Anthrachinonsulfosäure mit Aetznatron.

Ausführung. 1) *Fabrikation des Antrachinons.* Die Oxydation des Anthracens geschieht jetzt allgemein mittelst Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Das frühere Verfahren, das Anthracen zur besseren Einwirkung des Oxydationsgemisches in Eisessig zu lösen, ist zweien anderen gewichen. Entweder setzt man niedrig schmelzende Kohlenwasserstoffe zu, oder man führt das Anthracen vor der Oxydation in den Zustand grösster Zerkleinerung über. Der Theorie nach erfordern 100 Theile Anthracen 167 Theile Kaliumbichromat. Man nimmt gewöhnlich auf 1 Theil Anthracen $1\frac{1}{2}$ Theile Kaliumbichromat. — Um das Rohantrachinon zu reinigen, hat man dasselbe aus Benzol oder s. g. Petroleumäther umkrystallisirt oder sublimirt oder mit conc. Schwefelsäure behandelt. Von diesen Verfahren ist nur die Erhitzung mit (3 Th.) Schwefelsäure (66°) auf 110° — 130° (Giessert) als die beste allgemein eingeführt worden. Dabei

wird das Anthrachinon gelöst, die fremden Beimengungen werden zerstört oder in lösliche Sulfosäuren verwandelt und durch nachheriges Auswaschen mit Wasser von dem hierbei sich wieder ausscheidenden und nicht angegriffenen Anthrachinon befreit. Da man das Anthrachinon beim Ausfällen deutlich krystallinisch erhält, so kann man es ohne Verlust auswaschen. Die Behandlung mit Schwefelsäure geschieht in Kesseln mit Dampfdoppelboden; es wird darauf zur Krystallisation ausgebreitet und mit Wasser gekocht. Das sublimirte Anthrachinon bildet grosse, dicke Nadeln von intensiv gelber Farbe, das aus Schwefelsäure gefällte feine farblose kleine Nadeln. Es schmilzt und sublimirt bei 275 bis 278° und ist bedeutend beständiger als die Chinone anderer Kohlenwasserstoffe; andernfalls würde der anzuwendenden hohen Temperaturen wegen die Darstellung auch nicht möglich sein.

Darstellung der Anthrachinonsulfosäure. Bei der Ueberführung des Anthrachinons in die Sulfosäuren mittelst Schwefelsäure ist vor allem das Innehalten der richtigen Temperatur zu beobachten, da von dieser das Verhältniss, in dem Mono- und Disulfosäuren entstehen, wesentlich abhängt. Wird die Einwirkung der Schwefelsäure gemässigt, so entsteht hauptsächlich Anthrachinonmonosulfosäure, welche einen alizarinreichen Farbstoff (im Handel Alizarin für Violett) liefert. Bei ungenau geleitetem Processe bildet sich als Nebenprodukt auch Phtalsäure. Die Einzelheiten werden von den verschiedenen Fabriken geheim gehalten. — Nach dem von Caro, Gräbe und Liebermann genommenen Patente erhitzt man das Anthrachinon mit dem dreifachen Gewichte Schwefelsäure von 1,848 auf ungefähr 260° und zwar so lange, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser eine klare Lösung giebt. Dann wird mit Wasser verdünnt, mit Calciumhydroxyd neutralisirt und mit Natriumcarbonatlösung versetzt. Von dem ausgeschiedenen Calciumcarbonat filtrirt man ab und dampft zur Trockne ein. (Natriumsalze der Anthrachinonsulfosäuren.) — Nach Perkin's Patent wird mit 5 Theilen englischer Schwefelsäure bis nahe zum Sieden, oder mit 4 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 180—220° erhitzt und dann wie vorher verfahren. — Nach den Analysen Gräbe und Liebermann's erhält man bei ihrem Verfahren vorwiegend Anthrachinonmonosulfosäure, nach Perkin's Methode meist Bisulfosäure. — Jetzt wird zum Sulfuriren fast ausschliesslich rauchende Schwefelsäure bezw. Schwefeltrioxyd verwandt. Man braucht dann nicht so stark zu erhitzen und erhält eine grössere Ausbeute an Sulfosäure. Die bei dem Vorgange benutzten Kessel sind zum Ableiten der schwefelsauren und schwefligsauren Dämpfe mit Abzügen versehen.

Darstellung von Bichloranthracen. Dasselbe wird (nach Gräbe und Liebermann sowie nach Perkin) auf 2 verschiedene Weisen erhalten. Entweder setzt man Anthracen in dünnen Lagen 24 Stunden lang der Einwirkung von Chlorgas aus, oder leitet in ein Gemisch von 1 Theil Anthracen und 4 bis 5 Theilen Benzol so lange Chlor ein, bis die ganze Masse krystallinisch geworden ist, das Benzol wird dann abdestillirt. Durch Umkrystallisation erhält man das Bichloranthracen in schöngelben Nadeln. Es lässt sich nach Perkin auf zwei verschiedenen Wegen weiter behandeln. Man erhitzt entweder,

und gewinnt so wesentlich Bisulfosäure, mit rauchender Schwe-
säure auf 210° in Apparaten, die mit Abzügen zum Abführen d

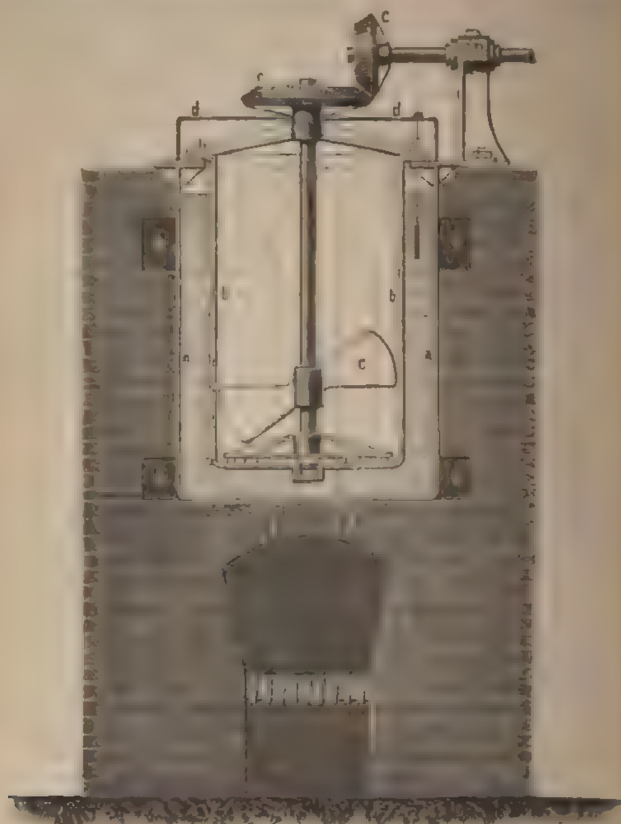


Fig. 43.

Chlors und der entstehenden Salzsäure versehen sind, oder m
erhitzt mit 4—5 Theilen rauchender Schwefelsäure so lange a
130—150°, bis bei Wasserzusatz eine klare Lösung erfolgt. D

wird mit 3—4 Theilen Wasser und mit einem Ueberschusse von Braunstein so lange gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe nicht mehr fluorescirt, also bis die zuerst entstandenen Sulfosäuren des Bichloranthracens in Anthrachinonsulfosäuren übergegangen sind.

Schmelzen der Anthrachinonsulfosäuren mit Natriumhydroxyd. Die Umwandlung der Sulfosäuren in Alizarin geschieht jetzt ausschliesslich mit Natrium-, statt (wie früher üblich) mit Kaliumhydroxyd. — Nach Caro, Gräbe und Liebermann's Patent wird ein Theil des Natriumsalzes der Antrachinonsulfosäuren mit 2—3 Theilen Natriumhydroxyd unter Wasserzusatz auf 180—260° erhitzt, bis eine Probe mit Säuren einen reichlichen Niederschlag von Farbstoff giebt, man löst die Schmelze darauf in Wasser und fällt mit einer Mineralsäure den Farbstoff aus und wäscht denselben. Neuerdings schmilzt man allgemein unter Zusatz von Kaliumchlorat. Bei Ausführung der **Schmelze** ist die grösste Sorgfalt geboten; wird zu stark erhitzt, so wird Alizarin unter Bildung von Benzoesäure zerstört, wird zu schwach oder nicht lange genug erhitzt, so ist die Reaktion nicht vollkommen und statt Alizarin bildet sich Oxyanthrachinonsulfosäure. Fig. 43 S. 570 zeigt den zum Schmelzen gebräuchlichen **Apparat**. a a ist ein Kessel aus Eisenblech, welcher als Oelbad dient und durch heisse Luft, welche die Canäle e e e e durchzieht, erwärmt wird. b b stellt den Reactionskessel aus Gusseisen dar, c c c den mechanischen Rührer, d d den beweglichen Deckel aus Eisenblech. Gegenwärtig arbeitet man meist in horizontal liegenden Kesseln, stets unter Druck. — Zum Ausfällen des Alizarins bedient man sich der Salzsäure oder Schwefelsäure und verwendet, wegen des sich entwickelnden Schwefeldioxyds (beim Schmelzen mit Oxydationsmitteln findet keine Schwefeldioxydbildung statt), mit Abzügen versehene Apparate. Das Auswaschen des gelben ausgeschiedenen Alizarin muss, um die gelösten Salze und Säuren zu entfernen, sorgfältig geschehen. Durch das Auftreten verschiedener Zwischenprodukte kann man beim Verschmelzen verschiedene Farbenübergänge beobachten: $C_{14}H_7 . O_2 . SO_2OH$ (Anthrachinonsulfosäure), $C_{14}H_7 . O_2 . OH$ (Oxyanthrachinon), $C_{14}H_6 . O_2(OH)_2$ (Alizarin). — $C_{14}H_6 . O_2(SO_2OH)_2$ (Anthrachinonbisulfosäure), $C_{14}H_6 . O_2 . OH . SO_2OH$ (Oxyanthrachinonsulfosäure), $C_{14}H_6 . O_2(OH)_2$ (Alizarin), $C_{14}H_5 . O_2(OH)_3$ (Isopurpurin).

Aufsicht. Rohstoff. Die Ermittelung des **Anthracengehaltes** im *Rohanthracen* geschieht durch Oxydation des letztern mit Chromsäure in essigsaurer Lösung und Wägung des erhaltenen Anthrachinons.

Alizarinblau.*)

Erzeugniss. Alizarinblau, ein dünner, bräunlich violetter Teig, aus dem man durch Umkrystallisiren aus Benzol den Farb-

*) Alizarinorange (Mononitroalizarin) wird (nach dem Caro'schen Patente) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Alizarin in Nitrobenzol erhalten.

[redacted]

stoff in metallglänzenden, blauvioletten Nadeln (Schmp. 270°) abscheiden kann. Er wurde von Prud'homme entdeckt, von Brunck zuerst im reinen Zustand und technisch dargestellt, bildet mit Calcium, Barium und Eisen grünlich-blaue, mit Aluminium röthlich-blaue, mit Chromoxyd blau-violette und mit Zinnoxyd rothviolette Lacke. Stoffe, die mit den genannten Körpern gebeizt sind, nehmen entsprechende Färbungen an; die mit Eisen erhaltenen Nüancen sind denen des Indigs sehr ähnlich; alle zeichnen sich durch ihre grosse Beständigkeit gegen Seifen- und Chlorkalklösungen aus, sind aber nicht lichtächt.*)

Rohstoff und Fabrikation. Man lässt Glycerin, Schwefelsäure und Nitroalizarin aufeinander einwirken. Die weiteren Einzelnheiten sind nicht bekannt.

---

*) Nach neuesten Untersuchungen kann der Farbstoff sehr lichtbeständig dargestellt werden.

XIII. Färberei und Druckerei.*)

nebst den vorbereitenden Behandlungen der Faserstoffe.

(Bleichen, Waschen u. s. w.)

Uebersicht.

Die von der Natur gelieferten Faserstoffe erheischen nach ihrer Gewinnung und theilweisen Verarbeitung zu Gespinnsten, Geweben u. s. w., bevor sie dem Verbrauch übergeben werden, eine Reinigung, sie erfahren in vielen Fällen dann noch eine Färbung. — Im Folgenden sind zunächst die Verfahren des Waschens und Bleichens der Faserstoffe, dann die des Färbens und Bedruckens besprochen.

Bleichen und Waschen der Faserstoffe.

Erzeugniss. Faserstoffe, vegetabilische (Baumwolle, Leinen) und animalische (Wolle, Seide) welche von den ihnen von Natur und durch die Verarbeitung anhaftenden, färbenden, fett-, harzartigen u. s. w. Verunreinigungen befreit sind. — Die Gegenwart dieser Verunreinigungen würde das Zeug nicht rein weiss erscheinen lassen, beim Färben und beim Bedrucken aber würden sie störend wirken, Fett verhindert z. B. die Befestigung der Beize und erzeugt dadurch Flecke, es verhindert ferner das „Notzen“ der Stücke (z. B. in der Indigküpe), während es in der Krapp- bezw. Alizarinfärberei geradezu als Mordant wirkt und daher farbige Flecke auf dem weissen Grunde oder ungleiche Färbung im farbigen Grunde erzeugt.

Rohstoffe. [1) Rohe, d. h. von Natur mit Verunreinigungen behaftete oder bei der Verarbeitung verunreinigte

*) Verf. ist Hrn. Prof. Rich. Meyer (Chur) für gef. Gewähr von Auskunft sehr verpflichtet.

Faserstoffe (Baumwolle, Leinen, Wolle, Seide), in der Regel in Gestalt von Geweben.] 2) (Zur Beseitigung der fett- und harzartigen Verunreinigungen der Faserstoffe) Kalk, Aetzalkalien und Alkalicarbonate, Fett- und Harzseifen. 3) (Zur Entfernung der Farbstoffe) für pflanzliche Faserstoffe Chlorkalk (seltener Javelle'sche Lauge), für thierische Schwefeldioxyd (als Gas oder in wässriger Lösung.)

Pflanzliche Faserstoffe (Baumwolle, Leinen [Hanf]). Die Pflanzenfaser besteht aus Cellulose $C_6H_{10}O_5$. Sie wird durch eine Reihe mechanischer Behandlungen, zuweilen unter Mitwirkung chemischer Vorgänge [so z. B. beim Flachs das „Rösten" oder „Rotten", eine Art Gährungsprocess] aus der Pflanze losgelöst und zu Gespinnst und Gewebe verarbeitet.

Baumwolle bildet die Samenhaare verschiedener, in tropischen Gegenden (Ostindien und Amerika) kultivirten Arten von Gossypium. Die Baumwollfaser bildet lange, bandartige Zellen, welche gewunden und umeinander verschlungen erscheinen. Man theilt die Baumwolle nach der Länge der Fasern ein in langstapelige (2—4 cm) und in kurzstapelige (1,5—2 cm). Von ersterer gewinnt man nur ungefähr 1 Proc. Auch Stärke, Geschmeidigkeit und Glanz der Faser bilden Unterscheidungsmerkmale. — Durch Behandlung von Baumwollgewebe mit conc. Natrium- oder Kaliumhydroxydlösungen wird dasselbe dichter und fester; beim Färben werden dann die Nuancen dunkler (mercerisiren, von dem Entdecker Mercer). — Unreife („todte") Fasern werden von manchen Farbstoffen nicht gefärbt.

Flachs oder Lein ist der zwischen einer dünnen, äusseren Hülle und einem holzigen Kerne des Stengels der Leinpflanze (Linum usitatissimum) liegende Bast. Er stellt hohle, cylindrische, feste, an beiden Enden offene Röhrchen von $^1/_{15}$—$^1/_{58}$ mm Durchmesser dar. Der Farbstoff des Leins ist von Pectinsäure, welche aus der Rotte (s. u.) stammt, umhüllt. — Zur Gewinnung des Flachses wird die Pflanze (nach Karmarsch) folgenden Bearbeitungen unterworfen: 1) das Trocknen an Ort und Stelle, 2) das Dreschen (Riffeln), welches den Zweck hat, die Samenkörner abzusondern, 3) das Rösten (Rotten), durch das der Bast, welcher in Fäden zertheilt den Flachs bildet, von der Rinde und dem Holze der Stengel getrennt wird, 4) das Brechen oder die mechanische Arbeit der Trennung. — Zweck des Röstens ist, den Saft, welcher sich noch in der Pflanze befindet, also das „Gummi," welches die untereinander und mit dem Stroh verbundenen Fasern zusammenhält, aufzulösen und zu entfernen und andererseits letzteres spröde zu machen, so dass es sich leicht von der Faser durch das Brechen trennen lässt. Durch Mercerisiren (s. o.) wird auch die Fähigkeit der Leinfaser, Farbstoff aufzunehmen, erhöht. — Eigenschaften und Behandlung des Hanfs gleichen denen des Leins. [Mehr als die Hälfte von allem Hanf wird auf Bindfäden und Taue verarbeitet.]

Thierische Faserstoffe (Wolle u. Seide). Die Wolle wird von den, in Flöckchen dicht aufeinander gewachsenen, zar-

ten, biegsamen, häufig gekräuselten Haaren des Schafes, der Ziege, des Kameels, des Hundes und einiger anderer Thiere gebildet. Kaschmirwolle liefert das Flaumhaar einer in Tibet und dem Himalayagebirge lebenden Ziege, Angorawolle die im Hochland von Kleinasien lebende Angoraziege, Alpaka, eine in den Cordilleren von Sudamerika vorkommende Lamaart; die gewohnliche Schafwolle wird von den verschiedenen Schafrassen in sehr verschiedener Güte und Menge geliefert. — Die Wollfaser ist rund und besitzt dachziegelformig gelagerte Oberhautschuppen. Das Wollhaar besteht aus einer Menge regelmassig miteinander verbundener Fasern. Der die Wolle bildende Stoff gehort zu den thierischen Eiweissstoffen, er hat die Durchschnittszusammensetzung: Kohlenstoff 49,5 Proc., Wasserstoff 7,3 Proc., Stickstoff 15,8 Proc., Schwefel 3,9 Proc., Sauerstoff 23·4 Proc. (Marcker und Schulze). — Die Wollfaser ist durchtrankt und durchsetzt von dem Wollschweisse, welcher durch das Aussonderungsprodukt von Drüsen, die der Austrittsstelle der Haare am Korper des Schafes nahe liegen, und den mit diesem gemischten, von aussen kommenden Verunreinigungen (Staub, Futterreste, Koth u. s. w.) erzeugt ist. Nach Hartmann und E. Schulz ist das Aussonderungsprodukt (Schweiss im engeren Sinne) ein Gemenge von wesentlich Cholesterin und verschiedenen salzartigen Verbindungen, Essigsäure-, Buttersäure-, Valeriansäure-, Oelsaure-, Cholesterin- und Isocholesterin- Aethern und Alkali-, vorwiegend Kaliumsalzen. Nach der Schwierigkeit bei der Entfernung unterscheidet man zwischen leichtloslichem oder „gutartigem" (meist hellgelb gefarbt) und schwerloslichem oder „bosartigem" Schweisse und theilt letzteren noch weiter ein in orangegelben (mildeste Form), harzigen (schwerer löslich und die Wolle nach der Wasche „barsch" machend) und wachsartigen (selbst von dünnen Alkalilaugen nur schwer gelost).

Seide. Die Rohseide, das Erzeugniss der in Ostasien einheimischen Seidenraupe (Bombyx mori) bildet (Unterschied von den anderen Gespinnststoffen) einen langen, glatten, feinen Faden von rundem Querschnitt (Coconfaden). Derselbe besteht aus der eigentlichen Seidenfaser, die von (30—40 Proc.) Seidenleim (mit etwas Fett und Farbstoff) umhüllt ist. Die Seidenfaser wird von einem eiweissartigen, aber schwefelfreien (Unterschied von der Wolle) Stoffe, dem Fibroin, Seidenfibrin, Sericin $C_{15}H_{25}N_5O_8$ gebildet. — Die entschälte (s. u.) Seide besteht aus weissen, sehr zahen, eigenthumlich glänzenden Fasern, welche die Fahigkeit besitzen, sich mit Farbstoffen zu vereinigen; bei den meisten Farben sind zu dauerhafter Fixirung nicht einmal Mordants nöthig. Die Farben sind auf Seide brillanter als auf Wolle, aber weniger ergiebig. Im Allgemeinen hat das Fibroin eine schwächere Verwandtschaft zu organischen Farbstoffen als die Wolle, und für Mineralfarben eine geringere als die Baumwolle (Schützenberger).

Fabrikation. Allgemeines. *Uebersicht.* Unter Bleichen wird in der Technik meist nicht nur die Zerstörung der auf der Faser befindlichen (natürlichen) Farbstoffe, son-

dern auch die, gleichsam als Vorbereitung für jene dienende Beseitigung der der Faser ursprünglich und von der Verarbeitung her anhaftenden Verunreinigungen verstanden. — Während dieses letztere Verfahren bei den animalischen Faserstoffen (Wolle, Seide) die Hauptrolle spielt, dient es bei den vegetabilischen nur zur Freilegung des Farbstoffes für die Bleichmittel. Andererseits ist die eigentliche Bleichung, die Behandlung mit den Bleichmitteln bei der vegetabilischen Faser umständlicher als bei der animalischen. — Der Bleichprocess ist eine unentbehrliche Vorbereitung für die zum Färben und Bedrucken bestimmten Stoffe.

Das Wesen des Bleichprocesses (im engeren Sinne) ist noch nicht vollständig erkannt. Wahrscheinlich wird der Farbstoff entweder (vegetabilische Faser) durch eine von Ozon vermittelte Oxydation zerstört, oder er wird, wenn die Faser dem Oxydationsprocesse nicht widersteht (animalische), durch schweflige Säure in eine farblose Verbindung übergeführt. Weil eine solche Verbindung durch stärkere Säuren, häufig durch blosse Berührung mit der Atmosphäre unter Wiederherstellung des Farbstoffes leicht wieder zersetzt wird, so ist diese Art der Bleichung weniger „ächt", sie muss aber allgemein bei der animalischen Faser angewandt werden, weil dieselbe den oxydirenden Bleichmitteln nicht widersteht. [Unter Umständen, z. B. beim Bleichen der Seide soll schweflige Säure auch ozonisirend wirken können. (Wagner.)] Es ist überhaupt nicht erwiesen, dass Chlor und Schwefeldioxyd nicht auch direkt durch Substitution bezw. Reduktion bleichend wirken können. — Die Ozonbleiche ist entweder eine Natur- oder Rasenbleiche oder sie ist eine Kunstbleiche (jetzt meist). Im ersten Falle findet die Ozonbildung durch Einwirkung des Lichtes statt, das Wasser, mit dem die auf den Rasen ausgebreiteten Zeuge besprengt sind, wirkt ozonlösend und hält das Ozon dadurch in der Nähe der Faser. In der Kunstbleiche wird die Ozonbildung durch Chlor oder unterchlorige Säure bezw. Chlorkalk veranlasst. Zur Unterstützung des Vorgangs tränkt man die zu bleichenden Stoffe in jedem der beiden Fälle mit Alkali („alkalipathische Oxydationsagentien"). — Vorschläge zur Verwendung anderer Bleichmittel wie Ferricyankalium, Eisenoxydsalzlösung, Uebermangansäure, Chromsäure haben seither keinen Eingang gefunden. (In neuester Zeit scheinen sich

Kaliumpermanganat und Bariumsuperoxyd in der **Seidenbleiche**, theils einzeln, theils gemeinsam verwendet, einzuführen. Rich. Meyer.)

Ausführung. Um eine Beeinträchtigung der Faser durch die angewandten Hülfsstoffe, sowohl die Bleichmittel im engeren Sinne als auch die Laugen auszuschliessen, zieht man eine wiederholte und länger andauernde Behandlung mit den betreffenden Stoffen im verdünnten Zustande einer kürzeren mit koncentrirten Verbindungen allgemein vor und zwar pflegen fortschreitend immer verdünntere, d. h. weniger heftig wirkende Mittel benutzt zu werden. — Das Verfahren zerfällt stets in 1) einen s. g. Vorbereitungsprocess, welcher die Einwirkung der Bleichmittel ermöglicht und 2) in die Einwirkung dieser selbst. Häufig (immer bei den animalischen Faserstoffen) ist der Vorbereitungsprocess umständlicher als das eigentliche Bleichen.

I. **Baumwolle.** *Uebersicht.* Das Verfahren ist hier einfacher und leichter als bei den andern Faserstoffen; zu entfernen sind a) die färbenden Stoffe (in alkalischen Laugen löslich), b) ein harzartiger Körper, welcher die Faser gleichsam zum Schutze umschliesst, daher aber auch die Einwirkung der Bleichmittel auf die Farbstoffe verhindert, c) Fett, theils aus dem Rohstoffe, theils von der seitherigen Behandlung herrührend, d) die „Schlichte" des Webers (gegohrener oder sauer gewordener Stärke- oder Mehlkleister), e) Schweiss und Schmutz (von den Arbeiten herrührend). — Die Zerstörung des Farbstoffs (a) geschieht durch Alkali bezw. Kalk und die eigentlichen Bleichmittel. Ihr vorangehen muss aber, um den Farbstoff freizulegen und eine Schädigung der Faser durch zu lange Einwirkung von Ozon oder von Chlor zu verhindern, eine Beseitigung der Schlichte (d) durch einen Zersetzungsprocess der Fette (c) und der harzartigen Stoffe (b) durch Kalk, welcher dieselben zunächst in lösliche Form bringt. Durch eine darauf folgende Behandlung mit verdünnter Säure werden die gebildeten Calciumseifen und -harzverbindungen zersetzt und entfernt. In der Regel giebt man den Geweben vor dieser Behandlung eine vollständig ebene und gleichmässige Oberfläche durch Entfernung der auf derselben befindlichen Fäserchen. Dies geschieht durch Wegsengen derselben. Die fertig gebleichten*) (auch die gefärbten und bedruckten) Zeuge erhalten dann noch Glanz

*) Die für den Druck bestimmten Zeuge werden vorher nicht appretirt.

(Appretur) durch „Stärken“ und ein schöneres A
durch Einsprengen und Walzen (Kalandern). M
werden sie noch, um unverbrennlich zu sein (nach de
ken) mit Ammonsulfat- (10proc.) oder Natriumwol
lösung (16proc.) getränkt. [Mit Ammonsulfat ge
Zeuge lassen sich schlecht heiss bügeln. Das Salz
ausserdem leicht freie Säure und kann nicht bei al
färbten Stoffen, ohne die Farbe zu verändern, ang
werden.] — Die Baumwolle verliert durch den Bleich
5 Proc. vom Gewicht.

Ausführung. Durch Benutzung sinnreicher Masch
Ausführung der einzelnen Handhabungen arbeitet man geg
rascher als früher, kommt mit kleineren Mengen der ätzende
aus und schont dadurch die Faser mehr. — Die zu einem
Stück (30 000 m) aneinander genähten Gewebe werden zunä
sengt, d. h. sehr rasch über rothglühende Metallcylinder od
eiserne Röhren, aus denen eine Reihe dicht nebeneinander
licher Gasflämmchen schlägt, gezogen. Stoffe, die mit seh
Mustern bedruckt werden sollen, sengt man auf beiden
Mitunter wird das Zeug erst nach dem Bleichen dieser
lung unterzogen. — Man feuchtet es nun an. Zur lei
Führung wird das lange Band zunächst durch einen
Ring gezogen und dem Zeuge dadurch die Form eines
gegeben, dann legt man es zusammen, verbindet die ei
Lagen durch Bindfaden in der Weise, dass sich das „Sei
wieder auseinander wickeln kann und legt es unter Wasser.
leitet darauf mitunter durch Behandlung des mit Feuc
durchdrungenen Zeuges mit Wasser von 50—60° eine G
ein, welche nach 36 Stunden (zu lange Dauer schädigt die
den Kleber zersetzt und damit die „Schlichte“ in W
löslich und daher durch dieses entfernbar gemacht hat.
Waschen geschah früher durch Waschräder (gegenwärtig n
selten bei feineren Geweben, die eine Dehnung verbieten) ode
Cylinder- oder Walzenmaschinen (von grösserer Leistungsfäh
oder durch Walk- oder Stampfmaschinen (nur für gewirkte
Die Waschräder sind grosse Cylinder (1,9—2,2 m Durch
75 cm tief), die sich wie Mühlräder um eine horizontale
drehen. Sie sind durch vier radiale Scheidewände (Sieb
in vier Abtheilungen zerlegt; das Zeug wird beim Dreh
Rades von einer Platte auf die andere geworfen und durc
Bewegung sowie durch das stets frisch zufliessende Wass
gereinigt. Die Walzenmaschinen (verschiedenster Const
führen das Zeug wiederholt durch Wasser hindurch und pr
nach jedem Spülen durch ein Walzenpaar. Häufig sind dam
Einrichtungen zum Schlagen und Walken der Zeuge verbun
Man erstrebt mitunter auch einen systematischen Betrieb,
man dem Zeuge immer frischeres Wasser entgegenführt. —
wird der Stoff zur Beseitigung bezw. Zersetzung des

und Harzes in Kalkwasser (3–7 Proc. Kalk vom Gewichte des Zeuges etwa 3 Stunden lang) gekocht (bauchen). Die Kochgefässe sind entweder offen oder geschlossen (Barlow; Pendlebury). Im letzteren Falle kocht man unter Hochdruck. Die Stücke liegen auf einem falschen Boden, auf dem sie festgekeilt werden; die Einrichtung der Gefässe ist so, dass, ähnlich wie in den neueren Haushaltungswaschtöpfen, die Lauge durch den Dampfdruck stets von neuem über die Stücke ergossen wird. Das Rohr, durch welches die Lauge emporsteigt, nennt man Wolf. — Nach dem Bauchen wird das Zeug wiederum gespült und darauf zur Zersetzung der beim Bauchen gebildeten unlöslichen Calcium-Seifen und -harzverbindungen mit sehr verdünnter Schwefelsäure ($6^1/_2$–7 Proc.) oder (meist) mit Salzsäure ($1^1/_2$–2° B.) vier Stunden lang behandelt und dann abermals gespült. – Nun folgt als letzte Vorbereitung vor dem eigentlichen Bleichprocesse ein 8–9stündiges Kochen mit verdünnter Sodalösung (für Dampfwaare und ordinäre Farbewaare) oder mit Harzseife (Auflösung von Colophonium in Sodalösung) für Krapp- bezw. Alizarinwaare. Daran schliesst sich eine Spülung. — Die Gewebe werden nun (6–8 Stunden lang) bei 20–25° C. in eine Bleichkalklösung von $1^1/_2$–2° B. (je feiner der Stoff um so verdünnter die Lösung) gelegt, dann herausgenommen und sich selbst überlassen, um der Bleichflüssigkeit das Eindringen zu erleichtern; mitunter hängt man sie auch an die Luft, um eine Zersetzung des Chlorkalks durch atmosphärisches Kohlendioxyd zu veranlassen. Darauf wird ausgepresst und 4 Stunden lang in einem Schwefelsäurebade (7,5 Proc. conc. Schwefelsäure), meist in einem solchen von Salzsäure ($1^1/_2$° B.) zur Zersetzung des Chlorkalks behandelt. Man weicht sie nun 10–12 St. in Wasser und wäscht alsdann gehörig; Clapot lässt einige Stunden liegen und wäscht dann (meist durch Walzenmaschinen). — Da ein Theil des Farbstoffs beim Bleichprocess nur verändert ist und in dieser Form noch an der Faser haftet, ferner um den letzten Rest etwa noch vorhandener Säure zu beseitigen, wird das Zeug (8 St. lang) in einer Lösung von Soda oder Aetznatron (3 Proc. Binatriumcarbonat) vom Gewichte des Zeugs gekocht (gebäucht). Es geht nun noch einmal durch ein Säurebad, um einen in Alkalien nicht, wohl aber in Säuren löslichen harzartigen Körper (welcher ein späteres „Gelbwerden" des Zeuges veranlassen würde) zu beseitigen und gleichzeitig etwa noch vorhandene Spuren von Eisen-, Aluminium- und Calciumoxyd zu entfernen. Den Schluss bildet eine abermalige sorgfältige Spülung. — Das Zeug wird nun durch Centrifugen oder Presswalzen ausgerungen und gestärkt. Häufig klebt man leider dabei, um das Gewebe zu beschweren, Blancfixe, Magnesiumhydroxyd, Gyps, Porcellanthon, Schwerspath u. s. w. auf dasselbe. Fast stets wird ein schwach blauer Farbstoff (zur Complementirung eines gelben Schimmers) zugesetzt. — Das Trocknen (häufig mit dem Stärken verbunden) geschieht dadurch, dass man das Zeug langsam um hohle, durch Dampf geheizte, Trommeln zieht. Der Stoff wird endlich „kalandert" (S. 578). Das zum Bedrucken bestimmte Zeug stärkt und kalandert man nicht.

Leinen. *Uebersicht.* Die Menge der zu beseitigenden Stoff-

(33 Proc.), welche mehr als sechsmal so viel beträgt wie bei der Baumwolle, namentlich die Entfernung der die Faser umschliessenden Pectinsäure (15—30 Proc.) machen das Verfahren, welches dem bei der Baumwolle befolgten übrigens ähnlich ist, langwieriger (10—30mal so lange) und umständlicher als dort. Man pflegt gegenwärtig meist die natürliche (Rasen-) mit der Kunst (Chlor-) bleiche zu verbinden, kocht, um alle (unlösliche) Pectinsäure in (lösliche) Metapectinsäure überzuführen und zu entfernen, wiederholt mit Soda oder Potaschelauge. Die Faser würde, wenn sie wie bei der Baumwolle schon sogleich mit Chlor in Berührung käme, geschädigt werden. Zwischen den einzelnen Laugekochungen pflegt man das Zeug einige Tage auf den Rasen auszulegen. Die einzelnen Processe werden mit dünneren Laugen als bei der Baumwolle ausgeführt und öfter als sonst wiederholt. — *Ausführung* s. b. Baumwolle.

Andere vegetabilische Faserstoffe wie *Hanf, Jute, neuseeländischen Flachs, Kokosnussfaser* u. a. bleicht man im wesentlichen wie Flachs.

Wolle. *Uebersicht.* Man hat zu unterscheiden zwischen dem ersten Waschen der rohen, ungesponnenen Wolle und dem späteren Wasch- und Bleichprocess der Wollgewebe.

Das erste Waschen. Hierbei sind zu beseitigen der Schweiss (im engeren Sinne), ferner Fett und anhaftender Schmutz. Man gewinnt bei diesem Processe als Nebenprodukt Kaliumcarbonat, früher auch Fettsäuren. — Die Menge von vorhandenem Schweiss, Fett und Schmutz ist verschieden, je nachdem die Wolle bereits vor der Schur gewaschen wurde oder nicht („Schmutzwolle"). Im letzteren Falle wird die Rohwolle zur Beseitigung der löslichen Theile des Schweisses mit lauwarmen Wasser, dann zur Entfernung des Fettes in einem verdünnten Soda- oder Seifenbade (s. u.) behandelt. — Das Waschverfahren ist etwas verschieden, je nachdem man die gekräuselte Form (Krumpkraft) der Wolle (zur Herstellung der s. g. Streichgarngespinnste, gewalkter Zeuge, Tuche, Bukskin, Flanell, Fries u. s. w.) erhalten will, oder nicht (für Kammgarngespinnste, alle glatten Zeuge, Merinos, Orleans, Mousselines, Thibets u. s. w.). Die Wolle verliert in warmem Wasser ihre natürliche Federkraft und Kräuselung und wird mehr oder minder bildsam. Sie behält diese veränderten Eigenschaften bei raschem Erkalten, gewinnt dagegen bei langsamem Erkalten und wenn sie während der Erwärmung wenig bewegt wurde, die ursprünglichen wieder. — Der Staub wird durch mechanisches Abschwemmen, der Schweiss durch Waschen mit Wasser entfernt, das Fett sucht man durch den gleichzeitigen Einfluss einer höheren Temperatur und von Alkali zunächst zu verflüssi-

gen und in eine emulsionartige Form, die eine leichte Entfernung gestattet und die Wolle schont, überzuführen. Die Anwendung beider Mittel erfordert grösste Vorsicht, das Alkali muss stark verdünnt werden. Viele Wollen werden schon bei 75° C. (welche ein „bösartiger" Schweiss beansprucht) und selbst durch Alkalicarbonate angegriffen. Dagegen sind Seifen (fettsaure Alkalien) allgemein anwendbar. Da der Schweiss bereits solche enthalt, so wird er bei s. g. guter Beschaffenheit schon beim Waschen entfernt. Weil Ammoncarbonat weniger angreifend wirkt als die s. g. fixen Alkalien, und die Krampkraft am wenigsten zerstört, so verwendet man dieses bei der Wäsche der feinen, namentlich Tuchwollen und zwar meist in Gestalt von gefaultem Harn (mit den fünffachen Vol. Wasser verdünnt) bei 50° C. Neuerdings wird vielfach reines Ammoncarbonat (1 Proc. von der Wolle) benutzt. Für alle übrigen Wollgattungen verwendet man Soda oder Soda und Seife (in 0,4procentiger Lösung), ebenso ist Wasserglas empfohlen. Erfahrungsmässig unterstützt auch das Saponin den Emulsionsprocess. Man verwendet es in Gestalt der Quillajarinde (von Quillaja Saponaria) und der Saponariawurzeln (von Saponaria officinalis.) — Die Verarbeitung der Woll-Waschwasser auf Fettsäuren (durch Zerlegung der in denselben enthaltenen Seifen durch Schwefelsäure, abpressen, bleichen des Fettes mit Chromsäure) ist jetzt allgemein aufgegeben. Man gewinnt gegenwärtig aus dem Waschwasser durch Eintrocknen und Glühen des Rückstandes (zum Verbrennen der kohlenstoffhaltigen Bestandtheile) eine durch ihre Reinheit namentlich von Natriumsalzen ausgezeichnete Potasche (Bd. I, 381).

Versuche, die Reinigung der Wolle auf andere Weise z. B. durch Extraction mittelst Schwefelkohlenstoff *auszuführen,* haben seither keinen Erfolg gehabt. Der Verlust an Schwefelkohlenstoff ist sehr erheblich; um letzteren möglichst vollständig wieder zu gewinnen, ist die Anwendung einer die Wolle schädigenden Temperatur erforderlich. Auch konnte das Fett bis in neueste Zeit, wo man daraus durch Destillation ein für die Kerzenfabrikation brauchbares Material gewinnt, nur als Schmiermittel benutzt werden. — Weniger wird die Wolle geschädigt durch Behandlung mit Fuselöl an Stelle von Schwefelkohlenstoff (Richter); aber der Verlust am Extractionsmaterial ist sehr gross (bis zu 47 Proc. Spangenberg) und das Verfahren ist umständlich.

Das eigentliche Bleichen der Wolle. Dasselbe besteht (nach voraufgegangenem abermaligen Waschen und Sengen wie bei der Baumwolle bzw. Rohwolle) in der Behandlung mit Schwefeldioxyd (Chlorkalk würde die Faser zerstören) in gasförmigem Zustande oder als wässrige Lösung (schweflige Säure). Die Wirkung des Schwefeldioxyd beruht (Leuchs) nicht auf einem Reduktionsvorgange (es war in der Flüssigkeit keine Schwefelsäure nachweisbar), sondern sie besteht in der Bildung einer in Wasser, noch mehr in alkalischen Flüssigkeiten löslichen Verbindung. [Aus der eingedampften Bleichflüssigkeit liess sich durch Zusatz einer stärkeren Säure der Farbstoff unter Entwickelung von Schwefeldioxyd wieder abscheiden.] — Halbwolle wird wie reine Wolle gebleicht.

Ausführung (s. a. Bd. I, 381). Waschen. Früher wurde die Wolle

(in Körben) zunächst in der Waschflüssigkeit behandelt, darauf, womöglich in fliessendem Wasser, (in den Körben) gespült. Gegenwärtig arbeitet man allgemein mit Maschinen. Die vortheilhafteste, aber einen sehr grossen Betrieb voraussetzende, ist d. s. g. „Leviathan". Derselbe besteht aus 3 Behältern. In dem ersten (I) wird die Rohwolle in einer aus Soda, Harz und Wasser bestehenden Flüssigkeit bei 40° (durch eingeführten Dampf) eingeweicht. Ein Lattentuch führt die Wolle zwischen Presswalzen, von wo sie durch ein zweites Lattentuch in den zweiten Behälter (II) geführt wird, um hier bei 45° mit warmer Lauge behandelt zu werden. Der Vorgang wird durch mechanische Rührapparate, neuerdings auch wohl durch eingepresste Luft unterstützt. Ein Mechanismus nimmt die gewaschene Wolle aus diesem Behälter und führt sie durch ein Walzenpaar (zum Ausringen) in den dritten Behälter (III), in welchem bei 25° eine Nachwasche stattfindet. Sie gelangt zuletzt in gleichfalls mit Rührern versehene Spulbottiche. Durch das Ausringen (mittelst der Walzen) wird der Vorgang nicht allein erleichtert und an Waschwasser gespart, sondern man erreicht namentlich eine Auflockerung der durch Schmutz zusammengeklebten Spitzen des „Wollstapels". Die von den Walzen ausgepresste Flüssigkeit fliesst in den betreffenden Behälter zurück. Eine noch grössere Ersparniss erreicht man durch terassenförmige Anordnung der letzteren, weil hierdurch ein systematischer Betrieb erzielt wird. Wolle und Waschwasser wandern einander entgegen. Die Wolle kommt zunächst mit dem schmutzigsten, zuletzt mit dem reinsten Wasser in Berührung. — Das Trocknen der Wolle, früher an freier Luft vorgenommen, geschieht jetzt in 2 Abschnitten. Durch Centrifugiren oder Walzen drückt man den Wassergehalt zunächst auf etwa 30 Proc. herab und entfernt den Rest dann durch Behandlung der Wolle mit einem kräftigen Strome erwärmter Luft (durch Ventilation). Während die erste Trocknung ohne Schädigung der Wolle bei 80—90° geschehen kann, muss die zweite unterhalb 40° stattfinden, sonst wird das Produkt rauh und brüchig.

Bleichen. Vor dem Bleichprocesse (der Behandlung mit schwefliger Säure) müssen die Gewebe zur Beseitigung der bei ihrer Herstellung (Spinnen, Weben) in sie hineingelangten Verunreinigungen abermals einen Waschprocess erfahren, der dem Wesen nach dem bei der Rohwolle ganz gleicht. — Bei der Behandlung mit gasförmigem Schwefeldioxyd geschieht die Erzeugung des letzteren durch Verbrennen von Schwefel in Kammern, in welchen das feuchte Zeug aufgehängt ist. Die Benutzung von schwefliger Säure in wässriger Lösung gestattet eine gleichmässigere Behandlung und eine genauere Controle des Verfahrens. Man verdünnt die Lösung soweit, dass sich bei 25—30° kein Gas entwickelt und lässt die Gewebe bei dieser Temperatur so lange in derselben, bis sie ganz weiss sind, wäscht darauf mit Seife und etwas Soda und spült. Auch dem eigentlichen Bleichprocesse folgen wiederum Waschbäder. Dabei sowie beim Trocknen müssen die Gewebe, was bei Baumwolle und Leinen nicht erforderlich ist, stets gestreckt und ausgespannt gehalten werden, weil die Wolle sich sonst ungleichmässig zusammenziehen würde.

Seide. *Uebersicht.* Bei der Rohseide handelt es sich

um die Trennung und Beseitigung des Seidenleims von der Seidenfaser. Dies geschieht durch Behandlung der Rohseide mit heissem Seifenwasser, welches den Leim löst (entschälen, degummiren). Dabei muss die Anwendung von kalkhaltigem Wasser vermieden werden, weil die Seidenfaser Kalk aufnimmt, in Folge dessen matt und hart erscheint und sich schlecht färbt. Die Rohseide wird einige Stunden lang in lauwarmem Seifenwasser eingeweicht, erwärmt, in reinem Wasser gewaschen und darauf in einem sehr concentrirten Seifenbade behandelt.

Die Seidengewebe werden, falls die Seide, aus denen sie hergestellt wurden, schon als Rohseide gereinigt war, zunächst in womöglich fliessendem Wasser gespült, dann eine Stunde lang in einem Bade aus Seife und Kleie erwärmt und darauf mit Wasser von 50°, zuletzt mit kaltem Wasser gewaschen. War die Rohseide nicht gereinigt (selten), so ist das Waschverfahren ein gründlicheres und wird öfter wiederholt. — Nur die farblos bleibende oder mit zarten Farben zu bedruckende Seide wird gebleicht und zwar mittelst einer sehr verdünnten Lösung von schwefliger Säure, weil die Faser sonst gelb gefärbt oder gar zerstört wird.

Ausführung s. oben bei „Baumwolle" u. s. w.

Zeugfärberei*) und Zeugdruck*) im engeren Sinne.

Allgemeines.

Uebersicht. Man färbt meist Wolle (als Flockwolle, Garn und Gewebe) und Seide (als Gewebe), nicht so häufig Baumwolle (nur als Gewebe), am wenigsten Leinen und bedruckt (ächt) fast ausschliesslich Baumwolle (Kattun), in neuerer Zeit auch in Seide.

Von Farbstoffen werden die künstlichen, aus dem Steinkohlentheer gewonnenen (Anilinfarbstoffe, Alizarin u. s. w.) immer ausgedehnter benutzt, sie verdrängen die aus dem Mineral- und Pflanzenreiche gewonnenen von Tage zu Tage mehr. Unter letzteren besitzt eine grössere Bedeutung nur noch der Indig und der Krapp, dann kommen Blauholz, Rothholz, Kreuzbeeren, Cochenille, Curcuma u. s. w. Von den s. g. mineralischen Farbstoffen benutzt man fast nur noch Bleichromat, Berliner Blau, Eisenhydroxyd (Eisenoxydhyrat); nur im Zeugdruck werden verwandt: Ultramarin, Guignetgrün, Russgrau. — Indig und Krapp (Alizarin) liefern die ächtesten, haltbarsten Farben [indigblaues Zeug ist aber nicht sehr

*) Das Färben und Bedrucken der Gespinnste u. s. w. mit inbegriffen.

widerstandsfähig gegen mechanische Einflüsse]. Die T
farbstoffe sind mit Ausnahme des Alizarins weit w
echt, aber von grosser Schönheit. Die mineralischen
stoffe zeigen auf der Faser weniger Glanz und Weich
sie erscheinen matter und trüber und haften auch schle

Erzeugniss. Faserstoffe, Seide, Wolle, Baum
Leinen, auf denen Farbstoffe entweder ganz (Zeu
berei) oder nur stellenweise (Zeugdruck) in der Re
dauernd (ächt) befestigt sind, dass sie durch die
flüsse, denen man die Gewebe auszusetzen pflegt (
Licht, Seifenwasser, verdünnte Laugen und Säuren, m
nisches Reiben u. s. w.) nicht leiden.

Eintheilung. Man unterscheidet die gefärbten Fas
a) nach den verschiedenen Verfahren, welche zum Farben u
drucken dienten (Dampf-, Tafeldruck u. s. w.) oder b) nach d
schiedenen Farbstoffen, mit denen sie versehen wurden (blau
u. s. w.), man unterscheidet ferner c) zwischen acht oder
oder weniger unacht gefarbten, bezw. bedruckten Gespinnst
Geweben.

Verwendung. Die gefärbten und bedruckten Stoffe
zur Bekleidung, zur Ausstattung der Wohnung u. s. w. verw
Im ersten Falle müssen die Farben ächter als im letzteren s

Theoretisches. Die Art der Bindung zwischen Fas
Farbstoff, ob der Farbstoff nur mechanisch auf der Oberfläc
Faser befestigt sei (Persoz), oder ob er (was unwahrscheinliche
selbe völlig durchdringe (Walter-Crum), oder chemisch mit i
bunden sei, ist eine noch schwebende Streitfrage; bald schei
eine, bald das andere der Fall zu sein, s. darüber auch S. 44

Rohstoff. [1) ungefärbte Faserstoffe]. 2) F
stoffe. 3) Hülfsstoffe, welche zur Befestigung
Farbstoffs auf der Faser (Beizen), ferner zur H
und Verschönerung der Farbe (Avivir-, Appreturmittel u
dienen.

Die *Faserstoffe* werden stets im gereinigten, vorber
(gebleichten Zustande) verwandt, die *Farbstoffe* häufig n
Gestalt des von der Natur gelieferten Rohstoffs (Farbhölzer)
als Extracte, in Pulverform, en pâte u. s. w., s. S. 445. —

Von den *Hülfsstoffen* verwendet man als Beizen, d
Verbindung von Faser und Farbstoff (s. „Fabrikation“) leicht s
liche Salze (Acetate, Tartrate), namentlich solche des Alumi
Eisens und Zinns. Die grosste Bedeutung von diesen besi
„essigsaure Thonerde“ (Rothbeize). [Der Zusammensetzun
ist dieselbe nicht immer Aluminiumacetat, sondern häufig ei
sung von basischem Aluminiumsulfat in Essig; einer solche
sprechen wenigstens die Verhaltnisse bei der Darstellung.]
Bereitung der Rothbeize geschah fruher allgemein dur

handlung von Bleiacetat mit Alaun, jetzt vielfach durch Auflösen von Thonerde in Essigsäure. — Eine Lösung von Thonerde in Alkali ist die alkalische Aluminiumbeize. Aluminiumchlorid und -nitrat finden beschränktere Benutzung. Alaun wird in grossem Umfange in der Wollenfärberei verwandt. — Die Eisenbeize besteht meist aus Ferroacetat, auch wohl aus Ferronitrat, -chlorid oder einem Gemische dieser Salze. Die Leichtzersetzbarkeit beruht auf der Abscheidung von Eisen als Oxyd (durch atmosphärischen Sauerstoff). — Zinnbeizen. 1) Zinnsalz ($SnCl_2, H_2O$), es zersetzt sich leicht mit Wasser und wirkt reducirend; 2) Zinncomposition, ein Gemenge von Zinnchlorid mit mehr oder weniger Chlorür; es wird erhalten durch Auflösen von Zinn in einer Lösung von Salmiak in Salpetersäure oder in einem mit etwas Salmiak versetzten Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure. 3) Pinksalz (von Pink: Nelke, Nelkenfarbe), $SnCl_4, 2NH_4Cl$ (dem Platinsalmiak entsprechend) ein schneeweisses, lockeres Pulver, dessen verdünnte Lösungen sich unter Abscheidung von Zinnhydroxyd zersetzen. Gegenüber dem Zinnchlorid besitzt es den Vorzug durch die Gegenwart des Salmiaks milder, weniger ätzend zu wirken. Es wird erhalten durch Vermischen concentrirter Lösungen von Zinnchlorid und Salmiak, solange noch ein krystallinischer Niederschlag entsteht. 4) Präparirsalz, Natriumstannat $SnO(ONa)_2$. — Weinstein dient als „Sud" (Alaun mit $^1/_4$ Weinstein gemischt) und wird den Beizen (meist Thonerde-Beizen) häufig zur Bildung von Tartrat zugesetzt (s. u.). — Albumin (Eieralbumin) dient wegen seiner Eigenschaft, in der Wärme zu coaguliren, zur Befestigung von namentlich unlöslichen Farben (z. B. Ultramarin). — Mitunter verwendet man auch Gerbstoffe (Galläpfel, Catechu, Sumach s. Gerberei) zum beizen. Dieselben sollen namentlich den Glanz und die Schönheit der Farben erhöhen (Galliren oder Schmacken). In einem einzelnen Falle (Türkischrothfärberei) dient auch theilweise zersetztes Oel (wie beim Sämischgerben) als Beize. — Kuhkoth, Schafkoth, Weizenkleie und als Ersatz für ersteren phosphorsaure, arsensaure Salze und Wasserglas (Kuhkothsalze) sind Hülfsstoffe zur Befestigung der Beizen (s. u.). — Zum Reinigen (Schönen, Aviviren) der fertigen, auf der Faser erzeugten Farbe dienen Seife, Säuren, Alkalien, Salze, Chlorverbindungen u. s. w.

Im Zeugdruck sind ausserdem Stoffe zum Verdicken der aufzutragenden Farben und Beizen, (Mehl, Stärkemehl, arabisches Gummi, Stärkegummi, Dextrin, Traganth, Salep, Pfeifenthon, Leim u. a.), ferner solche Stoffe erforderlich, welche die Berührung bestimmter „aufgesparter" Stellen mit dem Farbstoffe oder der Beize verhindern (Reservagen) oder bereits aufgetragene Beize oder Farbstoff wieder beseitigen sollen (Aetzpappe). Dazu gehören Harze und Fette, Pfeifenthon, Bolus (mechanisch wirkend) Oxalsäure, Citronensäure, Weinsteinsäure, Zinnkomposition, Kupfersalze, Chlorkalk, Chromsäure u. s. w. (chemisch wirkend). — Stärke mit Zusatz von Alaun, Seife, Stearin, Wallrath, Wachs u. s. w. dient zum Appretiren.

Fabrikation. ***Zeugfärberei.*** **Uebersicht** [s. a. umstehende Tabelle]. *Aufgabe*: Befestigung von Farbstoff

für Wolle	Kreide	Alizarin (Krapp), Cocheuille, Corallin, Anilinroth und -violett, Eosin u. a. Eosinfarben, Saffranin	Indig Indigschwefelsaure, Berlinerblau, (Blauholz + Kupfersulfat) Anilinblau,	Wau [mit Krapp, Fiset- u. Indigschwefelsäure modificirt], Martiusgelb, Pikrinsaure, Chrysoidin (s. Orange)	aus blau [Indig] und gelb [Gelbholz oder Wau] Methylgrün und Pikrinsaure	[illegible] (Eisenvitriol + Kaliumchromat u. Blauholz; acht mit Indiggrund) F — Anilinschwarz (D),
für Seide	—	Safflor, (Cochenille, Orseille,) Fuchsin, Corallin, Saffranin, Eosin, Magdalaroth,	Indigschwefelsäure, Berlinerblau, Blauholz, Anilinblau,	(Wau), Martinsgelb, Pikrinsäure, Phosphin,	Anilingrün (aus blau und gelb)	Eisentannat, (Eisenbeize und Blauholz oder Kaliumbichromat) — Anilinschwarz,
für Baumwolle	—	Alizarin, [Ordinarroth, Türkischroth] Fuchsin, Corallin, Eosin D Rothholz,	Indig, Berlinerblau, Anilinblau	Avignonkörner, Wau, Orlean, Chromgelb, Quercitron, Kreuzbeeren D, Alizarinorange (s. Orange)	Indig und Quercitron — Berlinerblau, (Dampfblau), u. Kreuzbeeren-Zinnlack, D Anilingrün, F Guignetgrün, D	Anilinschwarz — blau grundirt. Eisentannat Blauholz, Dampfschwarz D

auf der Faser und zwar so dauernd, dass der Farbstoff allen Einflüssen, denen das Gewebe bei seiner Benutzung ausgesetzt zu werden pflegt (Reiben, Belichtung, Waschen u. s. w.) widersteht. — Einige Farbstoffe haften ohne weiteres hinreichend fest auf gewissen Faserstoffen, wenn man diese mit der Lösung der Farbstoffe getränkt hat, so z. B. die Anilinfarbstoffe auf Seide und Wolle. [Die thierischen Farbstoffe, überhaupt alle eiweissartigen Proteinkörper (z. B. Albumin) halten eine grosse Anzahl von Farbstoffen sehr kräftig fest] (substantive Farbstoffe). Derartige Farbstoffe werden daher einfach (in Lösung) mit der zu färbenden Faser in Berührung gebracht. Diese entzieht der Farbbrühe den Farbstoff oft vollständig. — Die nicht unmittelbar haftenden (adjectiven) Farbstoffe befestigt man mit Hülfe von Bindemitteln (Beizen, Mordants) auf der Faser.

Beizen. S. a. „Rohstoff". Die Faserstoffe besitzen zu einigen Metalloxyden, namentlich der Thonerde, dem Zinnoxyd, Eisenoxyd u. s. w., welche sich mit Farbstoffen zu beständigen Verbindungen s. g. Farblacken vereinigen können, dieselbe Art von Verbindungsneigung wie zu den s. g. substantiven Farbstoffen. Dabei nehmen sie diesen Metalloxyden durch ihre Vereinigung mit denselben keineswegs das Vermögen, sich ausserdem noch mit Farbstoffen zu verbinden. Somit sind jene Oxyde im Stande, eine feste, „ächte" Verbindung zwischen Farbstoff und Faser zu vermitteln. Indem man nun beim Färben (und Drucken) die Faser zunächst mit einer Lösung der Beize, dann mit einer solchen des Farbstoffs in Berührung bringt, erzeugt man Farblacke, welche vermittelt durch die Beize auf der Faser haften. Genau genommen ist daher z. B. krapprother Kattun nicht mit den färbenden Bestandtheilen des Krapps, z. B. dem Alizarin, sondern mit der Verbindung von Alizarin und Thonerde bezw. Aluminium (Krapplack) gefärbt. Alizarin als solches ist im strengsten Sinne ebensowenig ein Farbstoff wie z. B. Kaliumchromat oder Chromsäure. Aber das Aluminiumsalz des Alizarins ist ein rother, das Eisensalz ein violetter, das Chromsalz ein brauner Farbstoff (gradeso wie das Bleisalz der Chromsäure ein gelber Farbstoff ist). Die Fixirung, oder richtiger die Herstellung dieser Alizarinfarbstoffe (Lacke) auf der Faser geschieht auch in vollkommen analoger Weise wie die Bildung des Bleichromates. — Der Begriff „Mordant" wird meist noch weiter gefasst, als eben angegeben. Man versteht darunter wohl überhaupt alle diejenigen Stoffe, welche neben dem Farbstoffe beim Färben angewandt werden, um die Farbe zu modificiren, sie ächter zu machen u. s. w. Ueb-

rigens können auch Stoffe, welche ohne weiteres we
Farb- noch mit Faserstoffen irgend welche Verbindung ei
die Rolle von Mordants spielen; dies thut z. B. das A
Trägt man einen in einer wässrigen Lösung von Albumin
fein vertheilten Farbstoff auf das Gewebe auf, so bildet das A
nach dem Verdunsten des Lösungswassers (beim Eintrock
der Oberfläche der Faser gleichsam einen Firniss, welcher
mittelbare Abfallen des Farbstoffs verhindert, jedoch das W
mit Wasser nicht verträgt. Wenn man jetzt aber das Albumi
Erwärmung des Zeugs auf 100° coagulirt und damit unlöslich
so verhält es sich alsdann ähnlich wie der durch die Oxydat
gekochten Leinöls gebildete Firniss in der Malerei (Sc
berger). Es wirkt entweder wie ein Firniss, welcher die
Farbstofftheilchen, mit denen es innig vermischt ist, umhü
dauernd auf dem Gewebe befestigt, oder aber durch Bildun
chemischen Verbindung mit dem Farbstoff, also wie eine w
Beize. Druckt man z. B. auf Baumwolle eine wässrige Lös
Anilinviolett und Albumin, so ist die Farbe nach dem T
matt und glanzlos und haftet ausserdem auch noch nicht
dem Gewebe; sobald man aber den Stoff der Einwirkung von W
dämpfen unterwirft, so entsteht zu gleicher Zeit mit der Coag
eine wirkliche Färbung des Albumins und die schön violette
tritt hervor. Die besonderen Vorzüge des Albumins sind die
mit der es aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand üb
die zusammenhängende Haut, welche es bildet, die Geschmei
und Elasticität, mit der es die Faser umschmiegt. Un
stimmten Umständen kann Casein als Ersatz des Albumi
wandt werden.

Theorie der Verbindungen der Faser mit su
tivem Farbstoff oder mit Beize. Diese Verbindung
trotz ihrer Festigkeit nicht einfach chemischer Art (nach best
Gewichtsverhältnissen) wie z. B. die durch Behandlung mit S
säure veränderte Cellulose (Schiessbaumwolle), auf der Fa
festigter Krapp vermag sich z. B. noch mit Eisenoxyd zu ver
Man hat sie vielfach denen der Farbstoffe, Gase u. s.
Knochenkohle an die Seite gestellt. Vielleicht befinden s
Farbstoffmoleküle in molekularen Spalten der Faser eingel
die bezügl. Untersuchungen haben noch zu keinem absch
den Ergebnisse geführt. Zwischen Farbstoff und Beize
in ihrem Verhalten gegenüber der Faser kein wesentlicher
schied; unter Umständen kann ein Stoff z. B. Eisenoxyd
als Beize wie auch als Farbstoff (Rostgelb) dienen. — Ei
leichterung bei der Befestigung sowohl der Beize
Farbstoffs auf der Faser wird durch Darbietung der ers
Entstehungszustande gewonnen. Deshalb wendet man
zen in Gestalt von leicht zersetzlichen Verbindungen,
z. B. als Aluminiumacetat an. Beim Trocknen des h
beizten Zeuges wird das Salz zersetzt, die Thonerde d
von der Faser gebunden, während die Essigsäure mit de
dämpfen entweicht. Bei Verwendung einer Lösung von Th
Alkali (Alkalialuminat) bewirkt das atmosphärische Kohlen

Ausscheidung der Thonerde. [Wird das Aluminium in Gestalt von Alaun oder Aluminiumnitrat benutzt, so müssen die damit behandelten Gewebe, bevor sie in Berührung mit der Farbstofflösung (Farbenbrühe, Flotte) kommen, durch ein Bad von Kreide gezogen werden.] — Für Zinnbeizen besitzt die Faser ein noch grösseres Anziehungsvermögen als für die des Aluminiums (diese werden durch jene zersetzt). Aus Zinnsalz ($SnCl_2, H_2O$) scheidet sich bei Gegenwart von Wasser auf der Faser eine von dieser festgebundene Verbindung ab. Aus verdünnten Lösungen des Pinksalzes wird Zinnhydroxyd abgeschieden. Auch aus Präparirsalz (Natriumstannat) wird Zinnhydroxyd auf der Faser niedergeschlagen, indem man den Stoff erst durch das Zinnbad, dann durch verdünnte Schwefelsäure „passirt". Dieser Behandlung (Präparation) wird (für das Bedrucken mit gewissen Dampffarben) die baumwollene Stückwaare vor dem Drucke unterworfen, weil diese Farben sich auf „präparirter" Waare schöner und auch ächter entwickeln. — In Eisenoxydulsalzen wird das Eisen leicht durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirt. Ein Zusatz von Kupfersalzen zu den Eisenbeizen befördert die Oxydation des Metalles, in Folge davon die Aufnahme einer grösseren Menge von Beize durch die Faser und daher wiederum beim Ausfärben die Befestigung von mehr Farbstoff, d. h. die Erzielung tieferer Töne. — Weinstein in Gestalt des „Suds" angewandt (wahrscheinlich Aluminiumtartrat bildend), verhindert die Krystallisation der Beizsalze, erhöht die Schönheit der Farbe und giebt der Wolle eine eigenthümlich milde Beschaffenheit. — Ueber die Wirkung der Oelbeize s. b. Türkischroth.

Mitunter lässt sich die Verbindung von Faser und Beize durch Behandlung mit Gerbstoffen fester und inniger machen (galliren oder schmacken). — Zur Entfernung des unvermeidlichen Ueberschusses von Beize von der Faser (um einer etwaigen Schädigung des Stoffes sowie einer Bindung und damit Verschwendung von Farbstoff durch nicht befestigte Beize vorzubeugen) genügt eine einfache Spülung häufig nicht. Man unterwirft daher die gebeizten Stoffe in solchem Falle vielfach (die bedruckten stets) einer Nachbehandlung mit Kuhkoth. Das in diesem enthaltene Eiweiss und ähnlich wirkende Stoffe verbinden sich mit den in den Beizen enthaltenen Metallen zu unlöslichen Verbindungen, welche sich nicht mehr in der Faser niederschlagen können. Die im Kuhkothe enthaltenen phosphorsauren Salze neutralisiren die negativen Bestandtheile der Beizen, machen dieselben dadurch unlöslich und befördern so auch die Befestigung auf der Faser (Knapp). Ebenso wirken die als Ersatz für Kuhkoth angewandten Phosphate, Arseniate, Wasserglas (Kuhkothsalze). Da mitunter Bestandtheile des Kuhkoths auch in befestigte Theile der Beize übergehen, so werden helle

und zarte Farben nachher leicht trübe und schmutzig. solchen Fällen ersetzt man das Kuhkothbad durch ein sc von Weizenkleie, welches durch seinen Gehalt an P phaten und eiweissartigen Körpern gleichartig wirkt. A auf solche Beizen, die an sich durch Trocknen nicht festigt werden, (z. B. Nitrate und Chloride) wirken K koth und seine Vertreter durch Neutralisation der Sä und doppelte Umsetzung befestigend.

Schönen u. s. w. Dieselbe Wirkung, welche durch das „Kuhkothen" auf die Beize erstrebt, durch das Schönen, Schauen, Reinlegen, Av ren, d. h. durch eine Behandlung der fertig gefär Waare mit Seife, Alkalien, Salzen, Säuren, Chlorverbin gen, Luft und Wärme auf den Farbstoff erzielt. Der Ue schuss von letzterem, die ihn etwa verunreinigenden St werden dadurch beseitigt und die Farben häufig noch m ficirt (namentlich das Türkischroth). — Abgesehen von Waschen (Spülen), Trocknen u. s. w. erfahren die fertig färbten Stoffe noch (mechanische) das Aussehen erhöh Nachbehandlungen. [So z. B. wird alle gefärbte Seide, den durch das Färben verzogenen Garnen die gleichmä Lage wieder zu geben, chevellirt, d. h. etwas gewal stossweise mit gleichzeitiger Drehung des Garns gestr Die Seide gewinnt dadurch auch an Glanz. Früher die Manipulation ausschliesslich mit der Hand ausge jetzt benutzt man meist sehr sinnreiche Maschinen.

Ausführung. Die Behandlung der Faser mit den stoffen, Beizen u. s. w. geschieht meist in wässriger (sel koholischer) Lösung oder in einem dünnen wässrigen Brei (B welche man sie hindurchzieht, oder in dem man sie mit Rol Haspeln und dergleichen behandelt. Nach jedesmaligem Au dem Bade werden die Stoffe (meist maschinell) ausgerungen und häufig getrocknet. — Wolle wird stets in der Wärme, Blutwärme, Baumwolle wird je nach den Farbstoffen bei vers Temperaturen von der gewöhnlichen bis zur Siedhitze ausg Kuhkothbad erwärmt man auf 40° C., oft bis zum Si versetzt es zur Neutralisation der aus den Beizen sich d fenden Säure mit Calciumcarbonat. Das Eintauchen u handlung der Stoffe muss namentlich hier sehr gleic schehen, sonst entstehen Flecke, Streifen u. s. w.

Zeugdruck. **Uebersicht und Theorie.** [S. a. S. 586.] Das Verfahren beruht auf denselben G wie das der Färberei, nur ist es, bedingt durc

grössere Anzahl verschiedener Farben und verschiedener Muster auf ein und demselben Stücke, verwickelter. Man bedruckt meist Baumwolle (Kattun) und zwar vorzugsweise Gewebe.

Die Erzeugung der „Muster" (Dessins) auf dem „Grunde" oder „Boden" kann geschehen 1) dadurch, dass man wie in der Färberei, hier aber nur (mit Hülfe von Druckformen) an den Stellen, auf denen nachher das farbige Muster erscheinen soll, den Farblack durch Beize und Farbstoff erzeugt, oder 2), namentlich zur Erzeugung von zunächst weissen Mustern, dass man das ganze Stück (gleichfalls wie in der Färberei) beizt und ausfärbt und die gemusterten Stellen dadurch hervorbringt, dass entweder vor dem Beizen und Ausfärben das Stück mit Hülfe von Druckformen an den Stellen, die keine Farbe empfangen sollen, mit Stoffen versehen wurde, welche die Berührung von Beize, bezw. Farbstoff und Faser physikalisch oder chemisch verhindern (Reservagen), oder dass auf das vollständig gebeizte oder vollständig ausgefärbte Zeug an den Musterstellen nachträglich solche Stoffe aufgedruckt werden, welche an diesen die Beize oder den Farbstoff wieder fortnehmen, wegätzen (Aetzbeizen, Aetzpapp).

Im ersten Falle (1) geschieht die Befestigung des Farbstoffs entweder a) wie in der Färberei. Die Beize wird an den mit Mustern zu versehenden Stellen aufgedruckt und darauf das Zeug in die „Flotte" gebracht. In dieser nimmt die Faser nur an den mit Beize versehenen, d. h. nur an den gemusterten Stellen Farbstoff fest auf, von allen anderen kann man denselben durch Spülung entfernen (gewöhnlicher Druck). Oder b) Beize und Farbstoff werden zusammen, gemischt aufgedruckt. Dieselben befinden sich dabei aber in einer Form, welche die Bildung des Farbelacks erst gestattet, wenn der Stoff mit Wasser (Wasserdampf) in Berührung kommt. Wird z. B. dem aufzudruckenden Farbstoffe als Beize Aluminiumchlorid zugesetzt, so zerfällt dieses Salz beim „Dämpfen" in Salzsäure, welche entweicht, und Thonerde, die von der Faser als Beize aufgenommen wird und den (mit aufgedruckten) Farbstoff sofort befestigt (Dampffarben). Der Dampfdruck ist gegenwärtig wohl das verbreitetste von allen Verfahren, er lässt sich aber nicht für jeden Farbstoff (z. B. nicht für Indig) benutzen. Seine Verwendung gewährt dadurch einige, wenn auch nicht sehr bedeutende, Schwierigkeiten, dass die verschiedenen Farbstoffe ver-

schiedene Mengen Dampf und verschiedene Temperaturen be pfen beanspruchen. Die Aetzbeizen dürfen daher auch nierm wirkende Reagentien (Sauren, Alkalien u. s. w.) enthalte pflegt die Carbonate, Phosphate und Acetate von Calcium, sium und Zink zu verwenden. — Zur Befestigung des F kann man c) Beize und Farbstoff gleichfalls gemeins mischt (meist in Lösung) auftragen, der Farbstoff w aber ohne weitere Behandlung, allmählich auf de (meist indem er unlöslich wird) aber in der Regel ächt befestigt (Tafeldruck). So nehmen die Zinn und -chloridhaltigen Beizen den Farbstoff in Lösun schlagen, auf das Zeug gedruckt und der Luft au Zinnoxyd auf die Faser fest nieder, dieses verbin dann mit dem Farbstoffe zu einem Lacke. Den Tafeldruck führt auch ein Verfahren, bei dem der F einfach wie z. B. beim Bücherdruck durch Firniss, Kasein u. s. w. auf das Gewebe geklebt und dahe unächt ist (falsche Tafelfarben).

Vielfach werden im Zeugdruck mehrere der eb gezählten Verfahren zur Erzeugung farbiger Muster zeitig nebeneinander angewandt und verknüpft. S halten die Aetzbeizen und Reservagen (welche Bei Farbe an bestimmten Stellen fortnehmen oder diese vo schützen sollen) häufig gleichzeitig neue Beizen fü Färbung, welche in einer folgenden Operation auf d ätzten und dadurch vor Farbe geschützten oder von befreiten Stellen vorgenommen werden soll (Actz vagen, Process: Verwandeln oder Terniren): o enthalten gleich den neuen, auf die freie Stelle zu genden Farbstoff (Actzfarben).

Beispiel für die Erzeugung von fünf Farben blosse Anwendung von Indig und geeigneten Bei Reservage-Stoffen (für Kattun-Bauernkleiderstoffe in N deutschland verwandt). Das fertige Zeug (Fig. 44) besitzt blauen Grund. Muster a ist hellblau, Muster b weiss, Muste Muster d grün. — Verfahren. Der gebleichte, reine St 1) hellblau gefärbt; dieses geschieht durch Behandlung Lösung von Indigweiss (Indigküpe s. d.) Sobald das Zeug an kommt, wird es durch Oxydation des Indigweiss zu Indigblau farbt. Den hellblauen Stoff bedruckt man nun 2) an den, m verschieden gefärbten Mustern zu versehenden Stellen mit „Papps". Diejenige Stelle, welche hellblau bleiben soll (pfängt einen „einfachen Reservepapp", d. h. ein Gemi Stoffen, welches die Stelle vor der weiteren Berührung m

wirkung derjenigen Reagentien schützt, mit denen das Zeug noch behandelt werden soll. Dieser Papp enthält Gummi, Pfeifenthon, Kupfersalze, zuweilen auch Bleisulfat. Die Kupfersalze haben die Bestimmung, beim nachherigen Ausfärben des Zeuges in der Indigküpe das Indigweiss sofort vor dem Eintritt in die Faser zu (unlöslichem) Indigblau zu oxydiren und so der weiteren, dunkleren Färbung derjenigen Stelle, welche hellblau bleiben soll, vorzubeugen. Da, wo man ein weisses Muster erzeugen will (b), giebt man dieselben Bestandtheile (wie bei a), setzt aber ein saures Oxydationsmittel, wie Chromsäure oder starke Salpetersäure, welche das Indigblau an diesen Stellen zerstört, hinzu. Für das gelbe Muster (c) wird derselbe Papp wie für das weisse (b) genommen, nur darf man hier keine Chromsäure, sondern muss Salpetersäure anwenden und ausserdem ein Bleisalz zufügen. Aus diesem soll ja durch nachherige Behandlung mit Kaliumchromatlösung das „Gelb“ entwickelt werden. Der Papp für „Grün“ (d) ist dem für (a) gleichzusammengesetzt, nur enthält auch er ein Bleisalz, welches nachher (wie c) die Entstehung von „gelb“ veranlasst. Dieses „gelb“ liefert dann, gemischt mit dem vorhandenen „blau“, das gewünschte „grün“. — Der so mit den verschiedenen Papps versehene Stoff wird nun 3) noch einmal in der Indigküpe behandelt. Dabei erlangt nur der (hellblaue) Grund eine dunklere Färbung, die vier reservirten Musterstellen bleiben unberührt. Eine jetzt 4) folgende „Passage“ durch verdünnte Schwefelsäure entfernt den aus der Küpe herrührenden Kalk, beseitigt (löst) die Papps und fixirt gleichzeitig das in diesen enthaltene Blei durch Bildung von Sulfat. Die Stellen a) und b) sind (das erstere hellblau, das zweite weiss) fertig gefärbt. Nun wird das Zeug gewaschen, um 5) im Kaliumchromatbade ausgefärbt zu werden. Die Wirkung dieses letztern erstreckt sich nur auf Muster (c) und (d). Hier wird gelbes Bleichromat erzeugt, welches sich bei (d), da dort noch „blau“ vorhanden ist, zu „grün“ mischt. Zum Schluss wäscht man den Stoff nochmals.



Fig. 66.

Verdickungsmittel, Reservagen u. s. w. Um das Anhaften der aufzudruckenden Stoffe (Reservagen, Aetzpapp, Farbstoff u. s. w.) an den Druckformen zu ermöglichen und das Auslaufen derselben auf dem Stoffe zu verhindern, ist der Zusatz von **Verdickungsmitteln** erforderlich. Diese dürfen keine Umsetzungen mit Beize, Farbstoff u. s. w. geben und müssen sich leicht nach Vollendung des Vorganges beseitigen lassen. Man verwendet dazu Mehl, Stärkemehl, arabisches Gummi, Stärkegummi, Dextrin, Traganth, Salep (Pfeifenthon, Leim u. s. w.) [1 l Farbstoff bedarf etwa 150—170 g Stärke, 500—800 g Stärkegummi, 250—680 g arabisches Gummi, 25—53 g Traganth zur Verdickung]. — Die **Reservagen** müssen neben der Eigenschaft, die Färbung zu verhindern, die andere besitzen, das Zeug nicht zu schädigen und leicht und rasch entfernbar zu sein. In ersterer Beziehung wirken Harze, Fette und Thon mechanisch; Harze und Fette hindern die Benetzung der Faser, Thon saugt die Farbe ähnlich wie beim Fettfleckentfernen ein. —

Säuren (Oxal-, Citronen-, Weinsteinsäure) wirken dagegen chemisch, sie bilden z. B. lösliche Salze mit den Metallen und verhalten sich dann wie Aetzbeizen. Man pflegt die mechanischen und chemischen Reservagen nebeneinander zu verwenden. Um die Stellen, an denen ein Stoff (Reservage u. s. w.) aufgedruckt ist, den Arbeitern erkennbar zu machen, empfangen jene Stoffe geringe Zusätze eines bei den Vorgängen ganz unwirksamen Farbstoffs (Blende).

Das Bedrucken geschah ursprünglich (für gewisse Artikel noch heute) mit Handformen (Model). Diese bestehen entweder aus gestochenen Holzformen, oder es werden (zur Erhöhung der Haltbarkeit) die Zeichnungen auf den Formen durch Metallstifte und gebogene Blechstreifen hervorgebracht (Stippelformen). Jetzt verwendet man meist, um den Maschinenbetrieb zu ermöglichen, Kupferwalzen, welche durch Gravirung mit dem Muster versehen werden. Uebrigens sind auch Druckmaschinen mit Plattformen, den Schnellpressen ähnlich konstruirt (Perrotinen) in Gebrauch. Im Walzendruck verwendet man nur vertieft gravirte Walzen, die Druckformen für Hand- und Perrotinedruck u. a. sind erhöht.

Ausführung. *Allgemeines.* Bei allen Handhabungen des Zeugdrucks ist Gleichmässigkeit bei der Ausführung Haupterforderniss. Beim Beizen des ganzen Zeuges führt man dieses daher auf und zwischen Walzen, welche einen Ueberschuss gleichmässig beseitigen, hindurch durch das Beizbad (Klotzmaschine). Auch beim Trocknen werden Einrichtungen verwandt, welche alle Theile eines Stückes gleichmässig der Wärmequelle zuführen.

Bedrucken. Die Walzdruckmaschinen besitzen so viel Walzen mit zugehörigen Speisewalzen u. s. w., als man verschiedene Muster und Farben gleichzeitig aufdrucken will. Die Druckwalze nimmt von einer, mit dem aufzudruckenden Stoffe gespeisten Walze (Speisewalze) denselben auf. Ein, die Walze berührendes, von der Maschine hin- und herbewegtes Abstreichmesser (Rakel) entfernt die Farbe von den nicht gravirten Stellen der Walze, worauf jene dann sofort auf das vorüberziehende, gegen die Druckwalze angepresste Zeug übertragen wird.

Die Gravirung der Walzen geschieht je nach der Natur des Musters mit der Hand, durch Grabstichel, oder mittelst mechanischer Vorrichtungen (Molette u. Pantograph). Diese letzteren sind dann verwendbar, wenn eine Zeichnung sich auf der Walze öfter wiederholt. Bei Anwendung der Molette wird das Muster einmal, oder, wenn es sehr klein ist und sich sehr oft wiederholt, mehremale auf eine kleine Walze (Mutter) aus weichem Stahl mit der Hand eingravirt, dann härtet man die Mutter, hierauf wird das Muster durch Druck von der Mutter auf eine, gleichfalls aus weichem Stahl bestehende, Walze (Molette) erhöht übertragen. Man härtet die Molette alsdann und überträgt nun das Muster in gleicher Weise von der Molette auf die kupferne Druckwalze. Die Uebertragung geschieht auf Maschinen (Molettirbänken), in welchen die Walzen rotiren und dabei stark gegeneinander gepresst werden. Diese Methode gestattet ausserordentliche Vervielfältigung der Handarbeit. — Bei An-

wendung des **Pantographen** wird das Muster auf eine Zinkplatte vergrössert eingravirt und dann im Pantograph mit einem Stifte nachgezogen. Durch einen Mechanismus überträgt sich die Bewegung des Stiftes auf eine ganze Anzahl von Diamantstiften gleichzeitig und in dem erforderlichen verkleinerten Massstabe. Die letztern übertragen es auf die, mit Firniss überzogene Druckwalze, auf welcher es durch Aetzen mit Salpetersäure und nachheriges Entfernen des Firniss dauernd hergestellt wird. Die Tiefe der Gravur hängt von der Natur der Stoffe ab; da z. B. Wollzeuge doppelt soviel Farbstoff wie baumwollene beanspruchen, so muss die Gravur in diesem Falle tiefer sein.

Die **Perrotine** (Erfinder Perrot) druckt nicht mit Walzen, sondern mit erhaben gravirten Druckplatten. Sie ist eine getreue Nachahmung des Handdruckes durch die Maschine.

Appretiren u. s. w. Allen Druckwaaren wird durch Tränken mit *s. g.* Appret, d. h. mit Stärke, welcher Alaun, Seife, bei Erstrebung einer besonders glatten und glänzenden Oberfläche noch Wachs, Stearin u. s. w. zugesetzt ist, ferner durch Druck und Wärme eine schönere Oberfläche gegeben.

Eintheilung der Methoden des Färbens und Bedruckens der Faserstoffe. Man pflegt in der Praxis zu unterscheiden zwischen: 1) Dampffarben, 2) Tafelfarben (Applikations-, Wasch- oder topische Farben) und 3) durch Färben erzeugte Farben. Schützenberger sagt mit Recht, dass diese Eintheilung willkürlich sei. So könne man z. B. das Albuminultramarin zu den Dampffarben rechnen, wenn man diesen Begriff auf alle Farben ausdehne, welche vermittelst Dampf fixirt werden, und wenn man Dampf statt heissen Wassers zur Coagulation verwende, während sie auch als Tafelfarben angesehen werden könnten, wenn man nur die Vereinigungsweise von Farbe und Faser in Betracht ziehe, da die Farbe einfach aufgetragen werde, ohne in das Innere der Faser einzudringen. Ferner können nicht alle Fälle in diese drei Abtheilungen eingeordnet werden (z. B. das ächte und Fayence Blau, das Bister und noch viele andere). Wir sehen dieser Schwierigkeiten wegen von einem Eintheilungsschema überhaupt ab.

Aufsicht. Die Prüfungen auf das *Färbevermögen* der verwandten Farbstoffe und auf die Güte der angewandten *Verfahren* werden durch Nachahmung der Vorgänge im Kleinen (**Probefärben**) ausgeführt.

Färben und Drucken mit der Natur entnommenen (natürlichen) Farbstoffen.

Allgemeines.

Von den *mineralischen* Farbstoffen lässt sich (abgesehen vom Dampfdrucke, von Chromgelb und Chrom-

orange) keine auf der Faser befestigen. Von den dem *Thierreich* abgewonnenen findet die Cochenille noch zur Erzeugung des s. g. Scharlach ausgedehnte Verwendung. (Das Eosin macht ihr indess erfolgreich Konkurrenz.) Die Bedeutung der *pflanzlichen* Farbstoffe tritt für die Färberei mehr und mehr zurück. Die bedeutendste Rolle spielt noch der Indig, dann folgen die Krappfarbstoffe, welche immer mehr vom künstlichen Alizarin verdrängt werden (s. o.).

Färben und Drucken mit dem Thierreich entnommenen Farbstoffen.

Cochenille. Auf **Wolle** erzeugt man *Scharlach* durch „Ansieden" (2 Stunden) mit einer Lösung von Zinnsalz, Weinstein und Cochenille, Auswaschen und darauf folgendes „Röthen" (1 Stunde) in einem konzentrirteren Bade von Cochenille und Zinnsalz. Zur Erzeugung von *Carmoisin* wird die Wolle mit Alaun und Weinstein gebeizt und in einem Bade von Cochenille und Zinnsalz ausgefärbt. Wird die Hälfte der Cochenille durch Krapp ersetzt, so erhält man *Halbscharlach* und *Halbcarmoisin*. **Baumwolle** wird zur Herstellung des *Amaranthroth* mit essigsaurer Thonerde gebeizt, getrocknet, durch ein Kreidebad „genommen" und in einer Flotte von Cochenille, Galläpfeln und Kleie ausgefärbt.

Färben und Drucken mit dem Pflanzenreich entnommenen Farbstoffen.

Rothe pflanzliche Farbstoffe.

Krapp. **Wolle** wird durch Krapp ächt, aber nicht sehr lebhaft gefärbt. Man siedet (beizt) in einer Lösung von Alaun und Weinstein an und färbt im Krappbade aus. Das dabei benutzte Wasser muss zur Vermeidung violetter Töne kalkfrei sein. — **Seide** wird nur in beschränktem Masse mit Krapp gefärbt.

Baumwolle. Beim Färben derselben wird unterschieden zwischen dem Ordinärroth und dem Türkischroth. Das letztere unterscheidet sich von jenem durch eine intensivere und feurigere Farbe und durch grössere Widerstandsfähigkeit gegen stark wirkende Mittel, Mineralsäuren und Chlorkalk.

Ordinärroth. Das gebleichte Garn und Gewebe wird 1) mordancirt, 2) ausgefärbt, 3) geschönt oder avivirt. 1) Zum Mordanciren für roth und rosa verwendet man Thonerde, meist in Gestalt von (eisenfreiem) Aluminacetat (auch wohl von basischem Sulfat und Hyposulfit), für Violett, Lila (und Schwarz) Eisenhydroxyd als

Ferroacetat), für Braun ein Gemisch des Roth- und Violettmordants. — 2) Das Farben geschieht in verhältnissmässig dünnen Bädern und daher in mehreren Abschnitten („Anfarben" und „Ausfarben") bei 40—60°. Man beginnt bei niedrigerer Temperatur (20°) und steigert dieselbe allmählich. Ihre Schönheit und Beständigkeit erlangt die Farbe erst durch das 3) Aviviren, d. h. durch eine Nachbehandlung des fertig gefärbten Stoffes mit a) Seife oder b) sauren Flüssigkeiten (Zinnchlorür-, Salpetersäure-Lösung) bezw. Licht und Luft oder durch c) Weizenkleie. Die hierdurch bewirkte Reinigung ist von untergeordneter Bedeutung. Die Seife tritt in doppelte Umsetzung mit den auf der Faser niedergeschlagenen Farblacken, ersetzt das Calcium durch Alkali und bewirkt, dass ein Theil der Fettsäure in die Zusammensetzung des Farbstoffs eintrete; die Säure entzieht dem Farblack einen Theil des Calciums. Vielfach wechselt man mit diesen Avivirungsmitteln ab. Für die topische Krappfärberei werden die Beizen (Aluminium- bezw. Eisenacetat) verdickt und aufgedruckt, hierauf durch 24- bis 36stündige Einwirkung einer feuchtwarmen Atmosphäre grösstentheils fixirt, wobei sich die Acetate unter Entwickelung essigsaurer Dämpfe in unlösliche basische Salze verwandeln. Die Eisenbeize (Ferroacetat) wird hierbei gleichzeitig durch den Sauerstoff der Luft in Ferri-Verbindung übergeführt, weshalb man diesen Fixirungsprocess (selbst bei der Rothbeize) in der Praxis gewöhnlich als Oxydation, die betreffenden Räume als Oxydirböden bezeichnet. Die Fixirung wird im Kuhkothbade vollendet, in welchem man zugleich die Verdickungsmittel entfernt. Nun folgt das Färben und Aviviren. — Das künstliche Alizarin, früher auch der Krappextrakt, wird mit Beize und Verdickungsmittel gemischt und aufgedruckt; durch Dämpfen stellt man dann die Verbindung von Metalloxyd und Farbstoff her und fixirt gleichzeitig den gebildeten Farblack auf der Faser. Diese Methode gestattet die Verknüpfung der Alizarinfarben mit Dampffarben (besonders Albuminfarben), welche beim Färben in einer Operation nicht möglich ist. Uebrigens zieht man, wo es möglich ist, auch bei Anwendung des künstlichen Alizarins das Färbeverfahren vor, da es von dem Dampfalizarin an Schönheit nicht erreicht wird.

Türkischroth-Färberei (Adrianopel-, Indischroth). Geschichtliches. Die Türkischrothfärberei ist in Indien schon seit mehreren Jahrhunderten bekannt gewesen und von dort über Persien, Armenien, Syrien nach Griechenland gelangt. Seit Mitte vorigen Jahrhunderts wurde sie auch in Frankreich in mehreren Fabriken (Lyon, Rouen und Languedoc) betrieben. 1765 veröffentlichte dann die französische Regierung das Verfahren („Mémoire contenant le procédé de la teinture du coton rouge incarnat d'Adrianople sur le coton filé"). Es verbreitete sich nun immer weiter und wurde bald auch in Deutschland (Elberfeld, Barmen) eingeführt. Erst seit 1810 färbt man Gewebe, bis dahin nur Garn. — Das Verfahren besteht in 1) der Behandlung der gereinigten und entschlichteten Baumwollenwaare mit einer Beize von fetten Oelen (Weissbad); darauf folgt 2) eine Beize von Thonerde und gerb-

stoffhaltigen Substanzen, dann 3) das Ausfärben, 4) eine Nachbehandlung mit Seifenwasser (Aviviren) und 5) eine solche mit Zinnsalz (Rosiren).

1) Das Weissbad besteht aus einer Emulsion von Oel, meist Baumöl (Tournantol (s. Cap. Fette), neuerdings auch wohl Palmöl, Alkalicarbonat und Kuh- oder Schafkoth (in neuerer Zeit statt dessen Natronwasserglas). Nur solche Oele, welche in der Zersetzung begriffen und daher emulsionsfähig sind, werden benutzt. Das Verfahren wird 3–8mal wiederholt und der Stoff dann der Feuchtigkeit, der Luft und dem Lichte ausgesetzt. Dabei findet eine Zersetzung des Fettes und eine Befestigung von Bestandtheilen desselben auf der Faser statt, deren Natur noch nicht erkannt, aber jedenfalls dem Verfahren in der Sämischgerberei (s. d.) an die Seite zu stellen ist. Nach Wartha soll die Fettsäure nachher eine Verbindung mit dem Alizarin eingehen und in dieser Gestalt das eigenthümliche Feuer des Türkischroth bedingen. [Neuerdings werden statt der gewöhnlichen Oelbeizen vielfach solche aus Ricinusöl verwendet, welche ein viel rascheres Arbeiten gestatten, doch ist das mit denselben erzeugte Türkischroth nicht ganz so schön wie das alte Türkischroth. Der Ricinusöl-Mordant wird jetzt auch vielfach für das gewöhnliche Alizarinroth verwandt. Seine Bereitung besteht darin, dass man Ricinusöl mit conc. Schwefelsäure zersetzt, mit Glaubersalzlösung wäscht und dann mit Potaschenlösung kalt verseift. Rich. Meyer.] Der auf der Faser nicht befestigte Theil der Oelbeize wird ihr nun durch eine 12–18stündige Behandlung in schwacher Sodalösung (Klarziehen, Entfetten) entzogen. Die dabei gewonnene „Weissbrühe" lässt sich später als „Oelbeize" benutzen. Die Zeuge besitzen jetzt Nankingfarbe.*) — 2) Das eigentliche Beizen geschieht mit Rothbeize, die man dann durch Kuhkoth und durch ein Kreidebad oder (meist) mit Alaun und gerbstoffhaltigen Stoffen und Kreide befestigt. Nach Schlumberger schlägt sich im ersteren Falle (Kreidebade) auf den mordancirten Stellen Kalk nieder und bildet einen binären Lack, der ächter ist als der einfache Thonerdenlack. Im letzteren Falle werden die Stoffe zuerst durch eine Abkochung von Galläpfeln, Sumach oder dergl. gezogen (Galliren), dann durch Alaunlösung (Alauniren), dann durch ein Kreidebad. Das Galliren und Alauniren geschieht auch wohl gleichzeitig. Das Galliren soll die Beständigkeit der Farbe erhöhen (Köchlin). Die Zeuge haben jetzt eine lichtholzbraune Farbe. — 3) Man färbt bei Siedhitze häufig in mehreren Abschnitten und zwar so, dass zwischen den einzelnen Farbebädern nochmals gallirt und alaunirt wird. Nach Ed. Schwartz setzt man dem Krappbade eine geringe Menge Ammoniumoxalat zu. Durch Doppelzersetzung mit den Calciumsalzen des Krapps soll der von diesen gebundene Farbstoff in Freiheit gesetzt werden. — 4) Das Aviviren (Kochen mit Seifenlösung, der etwas Potasche zugesetzt wird) geschieht mehrere Stunden hindurch in geschlossenen Kesseln unter

*) Gegenwärtig verwendet man an Stelle der Weissbäder vielfach ein s. g., in Wasser lösliches, „Türkischrothöl".

Druck. Die Seife wirkt hierbei anscheinend nur reinigend, der braune Ton wird dabei nicht verändert. Nach Schlumberger verbindet sich jedoch ein Theil der Fettsäuren mit dem Lacke und erhöht die Haltbarkeit desselben. — 5) Den bisherigen braunen Ton des Farbstoffs gestaltet die nun folgende Behandlung mit Zinnsalz und Seifenlösung (Rosiren) zu einem feurig hochrothen um. Wahrscheinlich wird hierbei ein Theil des Aluminiums in dem auf der Faser haftenden Farblacke durch Zinn ersetzt. Man rosirt oft mehrmals. Die Temperatur darf dabei niedriger sein als beim Aviviren

Türkischrothdruck. Vielfach erzeugt man auch Druckmuster auf dem vorher türkischroth gefärbten Grunde. Diese werden eben durch Aetzfarben hergestellt. Meist besteht die Aetzbeize aus starken Säuren, in der Regel Weinsäure oder Citronensäure. Nach dem Trocknen der Beize werden die Stücke in Chlorkalklösung getaucht und gewaschen, wodurch man an den bedruckten Stellen den Farbstoff zerstört. — Aehnlich wie bei dem Indigblaudruck kann man auch farbige Aetzbeizen herstellen; z. B. Gelb, indem man der sauren Farbe ein Bleisalz zusetzt und nach dem Beizen in Chlorkalk und Kaliumchromat färbt.

Wird beim Färben u. s. w. mit Alizarin an Stelle der Thonerdebeize Eisenbeize verwandt, so erhält man Rosa- bezw. Violett-Roth.

Rothfärbung mit weniger verwandten Farbstoffen. Wolle wurde früher mit Fernambuk, Seide mit Saflor (Ponceau, Kirschroth, Rosa und Fleischfarbe), Orseille (französischer Purpur) und Fernambuk (ohne Beize) gefärbt. Gegenwärtig benutzt man ausschliesslich Anilinfarbstoffe.

Blaue pflanzliche Farbstoffe.

Indig. Allgemeines. (S. „Indig" in Cap. Farbstoffe.) Das an sich unlösliche Indigblau kann nur als indigsulfosaures Alkalisalz (Sächsischblau) oder als Indigweiss (Küpenblau) in der Färberei und im Zeugdrucke verwandt werden. — Sächsischblau ist einfacher, leichter und rascher zu erzeugen als Küpenblau, es liefert lebhaftere, aber weit weniger echte Farben und wird namentlich zu ganz lichten Tönen, sowie zu gemischten Farben verwandt.

Küpenblau. *Allgemeines.* Wiewohl das Küpenblau grosse Aechtheit besitzt, ist es doch mechanischen Einflüssen gegenüber nicht sehr widerstandsfähig, „die blaue Rinde springt von der Faser leicht los;" daher kommt es, dass sich küpenblaue Gewebe leicht „weiss tragen." — Die Herstellung der Indigküpe (Bildung des Indigweiss) geschieht durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung. Der *Wasserstoff* wird entweder durch Gährung von Pflanzenstoffen

erzeugt (Gährungsküpen) oder durch metallhaltige Reduktionsmittel wie Eisenvitriol, Operment, Zinnoxydul, Zinkstaub (Küpen mit gewöhnlichen Reduktionsmitteln). Die ersteren liefern im Allgemeinen schönere und haltbarere Farben und sind vorzugsweise für thierische Faserstoffe geeignet, während man die Vitriol- und Zinkstaubküpe fast ausschliesslich für Baumwolle und Leinen gebraucht. Die Operment- und Zinnsalzküpen dienen nur dem Zeugdrucke. Die Gährungsküpen sind schwieriger zu führen als die andern. — Als *Alkali*, welches sich mit dem Indigweiss zu einer in Wasser löslichen Verbindung vereinigt, werden Carbonate und Hydroxyde des Kaliums, Natriums, Ammons und Aetzkalk verwandt. Die Verbindungen mit den Alkalien sind löslicher als die mit Kalk, geben daher stärkere Farbebäder. Die Alkalien lösen nicht allein das Indigweiss, sondern auch die neben diesem aus dem Indigblau des Handels entstehenden Verunreinigungen (Indigleim, Indigbraun und Indigroth u. s. w.). Von Kalk werden diese letzteren gefällt. Kalk giebt aber nur mit viel Indigweiss eine lösliche Verbindung; die mit wenig Indigweiss ist unlöslich. — Je nachdem in der Kälte oder in der Wärme gearbeitet wird, unterscheidet man auch zwischen warmen (Waid-, Potaschen-) und kalten (Vitriol-, Zinkstaub-, Operment-, Zinnoxydul- und Urin-) Küpen. — Für jede Art der „Küpenführung" wird der Indig zunächst durch Mühlen (meist Kugelmühlen) mit Wasser vermahlen.

Gährungsküpen. Allgemeines. Das Wesen des Vorgangs ist noch ganz unaufgeklärt. Da die Gährung, falls sie nicht in Schranken gehalten wird, das Indigweiss zerstört, so liegt die Kunst der „Küpenführung" darin, sie innerhalb der engen Grenzen zu halten, in denen vollständige Reduktion, aber noch keine Zersetzung stattfindet. Dieses hängt hauptsächlich von der richtigen Temperatur und Erneuerung der Bestandtheile der Küpe (Speisung) ab. Da das Ingangsetzen der Küpen viel Mühe und Zeit beansprucht und eine vollständige, verlustlose Erschöpfung unmöglich ist, so sucht man dieselbe möglichst lange (womöglich mehrere Jahre) im ununterbrochenen Betriebe zu halten. — Apparat. Die Küpen sind runde oder viereckige Kessel aus Holz, Cement, Kupfer oder Eisen. In einem kleinen Abstande vom Boden wird ein Gitter, Rahmen oder Netz (Trift) angebracht, damit der zu färbende Stoff nicht mit dem Bodensatze (Mark) in Berührung komme. Um diesen nicht auf-

zuwirbeln, findet die Heizung an den Seiten statt. Vielfach erzielt man auch die erforderliche Temperatur durch Ueberschöpfung eines Theiles des Küpeninhaltes in einem nebenstehenden geheizten Kessel: dabei findet aber stets durch die Berührung des Indigweiss mit der Luft eine Reoxydation statt. Eine solche beobachtet man immer in Gestalt eines blauen, kupferschillernden Schaumes (Blume) oder blauer in einander fliessender „Adern“ auf der Oberfläche der Küpe. — Beurtheilung der verschiedenen Küpen. Die Waidküpe giebt die schönsten, sattesten, glänzendsten, lebhaftesten und haltbarsten Küpen; sie wird, wiewohl für alle Fasern anwendbar, nur zum Färben von Wolle (ungesponnen und als Gewebe) benutzt. Die Potaschenküpe giebt dunklere, besser durchgefärbte, sanfte, weiche, aber weniger reine Töne. Sie ist leichter zu führen, arbeitet rasch und wird daher allgemein für Seide, aber auch für Wolle verwandt. Die Urinküpe findet keine ausgedehnte Verwendung.

Waidküpe, Pastelküpe.*) Sie enthält gelöst und aufgeschlämmt Indig, Waid, Krapp und Kalk (in Deutschland wird häufig die Hälfte des letzteren durch Potasche ersetzt). Ursprünglich lieferte der Waid das gesammte Indigweiss für die Küpe, gegenwärtig dient er nur zur Erzeugung der Gährung. Zu diesem Zwecke werden ausserdem Kleie und Krapp (seltener Wau) zugesetzt. Diese Stoffe haben nebenher die Bestimmung, das zu erzeugende Blau vortheilhaft zu verändern und zu ergänzen, sie liefern fahle Mischfarben. Die Hauptrolle spielt der Kalk, er dient zur Regelung des Vorganges. Einerseits setzt er nichtflüchtiges Alkali (aus Waid und Krapp), namentlich aber Ammoniak (aus den bei der Gährung sich entwickelnden Ammonsalzen) in Freiheit und befördert dadurch die Bildung der Indigweissalkaliverbindung, andererseits schlägt er gährungsfähige Stickstoffverbindungen nieder und stimmt damit die Thätigkeit der Küpe herab. Betrieb. Die Küpe wird zunächst „angesetzt“, d. h. mit den Bestandtheilen (s. o.), deren Verhältnisse nach den gewollten Zwecken wechseln, beschickt, 6 Stunden stehen gelassen und von da an alle 3 Stunden umgerührt. Sobald sich blaue Adern auf der Oberfläche zeigen, ist die Küpe „herangekommen.“ Die Gährung wird durch Kalkzusatz geregelt, sie verläuft am günstigsten bei 40⁰. Die Ansicht, dass dabei zwei Gährungen nebeneinander verliefen, eine sauere durch die Kleie und den Krapp, eine „faulige“, Ammoniak-liefernde durch den Waid, und dass diese beiden sich „gleichsam einander im Zaume hielten“, dass durch Beförderung der einen die Entwicklung der andern gehemmt werden könne u. s. w. ist nicht haltbar. Es giebt Gährungsküpen mit Krapp und Kleie, aber ohne Waid. — Sobald sich mit einem Musterlappen (Stahl) die rich-

*) Pastel heisst die beste Sorte Waid im südlichen Frankreich.

tige Färbekraft der Flussigkeit erwiesen hat (sie ist d
und weissgelb), wird sie „eröffnet", d. h. mit der Trift v
um nun sofort die Wolle (Tracht) einzubringen und ei
Stunde lang darin zu behandeln. Gewebe werden durch ei
pel bewegt. Flockwolle bringt man in Netzen hinein. Die Wa
immer untergetaucht bleiben (zwischen 2 Wassern). Die erst
nimmt die fahlen Farbstoffe aus der Küpe fort, so dass die
erst dann in den eigentlichen Gang kommt. Man färbt tägl
später 2 Trachten. Jeden Abend wird 1 Kelle Kalk zugege
Unterbrechung des Betriebs alle 3–4 Tage); alle 8 Tag
die „Speisung" mit den andern Bestandtheilen. Fehler in
rung sind meist durch solche im Kalkzusatze bedingt und
die s. g. Krankheiten der Küpe. Das „Scharf- oder S
werden" rührt von einem Ueberschusse an Kalk her, das
gehen" vom Mangel daran. Schlechte Beschaffenheit de
verursacht das „gebrochene Grün".

Die Potaschenküpe (Indig, ebensoviel Potasche,
Kleie, Wasser) wird wie die Waidküpe geführt; sie ist nich
Krankheiten ausgesetzt, aber theurer durch den grossen
verbrauch als jene. — Die Urinküpe (Indig und Urin)
ebenfalls wie die Waidküpe.

Küpen mit gewöhnlichen Reduktionsmitteln.
Vitriolküpe wird der Indig einfach mit einer hinreichende
Wasser, kupferfreiem Eisenvitriol und Kalk, oder neben
Potasche oder Soda zusammengebracht: $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Indig
$2\,SO_2 . O_2Fe + 2\,Ca(OH)_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2$ (Indigweiss) + 2 SO
+ $Fe(OH)_3$. — Die Zinkstaubküpe, gegenwärtig für die B
färberei wohl die am meisten übliche, ist der Vitriolkü
lich, nur dass sie als Reduktionsmittel statt Eisenvitriol Zi
enthalt. — In der Opermentküpe (Indig, Operment, K
asche) wirkt als Reduktionsmittel das Operment As_2S_3.
liefert unter Wasserzersetzung Kaliumarseniat und Kaliumhy
— In der Zinnsalzküpe (Indig, Kali, Zinnsalz) verwand
das Zinnchlorür unter Bildung von Indigweisskalium in Zin

Wiedergewinnung von Indig aus abgen
indigblauer Wollwaare. Da sich die Wolle wohl
aber der Indig in alkalischen Laugen und in mä
dünnter Schwefelsäure löst, so lässt sich durch diese
tionen (am besten durch die letztere) eine Abscheid
Indig erreichen. (Dunkelblaues Militairtuch liefert 3— (

Sächsischblau. *Wolle* wird mit Alaun und W
oder mit Zinnlösung gebeizt und bei 75° durch d
Wasser verdünnte Indigcomposition (s. d.) hindurchgen
— *Seide* wird in Wasser eingeweicht und dann bei
wärme durch das Bad gezogen.

Weniger verwandte blaue pflanzliche Farbstoffe.

Campecheholz. **Wolle** wird mit diesem nicht so echt wie mit Indig, aber wiederstandsfähiger gegen physikalische Einflüsse gefärbt (die Tücher tragen sich nicht weiss). Man stellt einen Auszug aus Campecheholz dar, fügt zu diesem Alaun, Weinstein und Kupfersulfat, lässt darin die Wolle kochen und schönt sie darauf in einem Bade von Campecheholz, Zinnchlorür, Alaun und Weinstein. Auch **Seide** wird noch mitunter mit Blauholz gefärbt, **Baumwolle** unter Zusatz von Eisenvitriol. — **Orseille** und **Persio** dienen zum Färben der **Wolle** wie Campecheholz, liefern aber keine so echten Farben.

Gelbe pflanzliche Farbstoffe.

Wau. Die Farben sind ziemlich echt. **Wolle** wird mit Alaun und Weinstein angesotten und im Waubade ausgefärbt. „Setzt“ man in einem folgenden Bade noch Krapp oder Fisetholz „auf“, so wird Goldgelb erzielt, durch Indigschwefelsäure Citronengelb. — Beim Färben der **Seide** setzt man zur Erzielung eines ins Orange gehenden Gelb Orlean (neuerdings mehr Martiusgelb) zu. Die Seide wird zuerst „alaunt“ und dann im lauwarmen Bade ausgefärbt. — Auch **Baumwolle** färbt man mit Wau.

Weniger verwandte gelbe Farbstoffe. **Gelbholz** wird weniger zur Darstellung von reinen als von gemischten Farben benutzt. Die *Wolle* braucht nicht gebeizt zu werden, da der Farbstoff des Gelbholzes vermöge der in ihm gleichzeitig enthaltenen Gerbsäuren fest haftet. — **Quercitron** ist nicht so beständig wie Wau und haftet nur an gebeizten Stellen. Man siedet beim Färben die *Wolle* mit Alaun an, oder (für lichtere Töne) verbindet beide Operationen in einem Bade. Ebenso färbt man *Seide* und *Baumwolle*, nachdem das Quercitronbad mit Leim gereinigt ist. — **Gelbholz** und **Fisetholz** werden wie Wau zum Färben der Merinos verwandt, **Orlean** um die Seide (ungebeizt) orangegelb zu färben. — Baumwolle wird ausser durch Wau durch Avignonkörner, Gelbholz, Quercitronrinde, Orlean und Chromgelb gefärbt.

Grüne pflanzliche Farbstoffe.

Grün wird meistens durch Verbindung von Blau und Gelb hergestellt. Man färbt z. B. die *Wolle* erst blau (Indig), kocht sie dann mit Weinstein und Alaun und färbt mit Gelbholz oder Wau aus. Ebenso wird *Seide* (gegenwärtig fast nur noch mit Theerfarben), mit Wau, Quercitron oder Gelbholz (neuerdings Pikrinsäure) und dann mit Indig (oder Anilin) gefärbt. *Baumwolle* nimmt man durch die Vitriolküpe, dann durch ein Quercitronbad.

Braune pflanzliche Farbstoffe.

Man färbt braun entweder durch einfache Farbstoffe (gerbstoffhaltige) oder durch Mischungen. — *Wolle* wird mit einem Lohrinden-

auszuge gefärbt. *Baumwolle* mit Catechu (Bronce, Mordoré) unter Beigabe von Schwarz, Quercitron, auch wohl Roth- und Blauholzbrühen, man beizt dazu mit Kupfer-, Aluminium- oder Eisenbeize. Der Vorgang beruht darauf, dass das farblose Catechu durch Oxydation in eine dunkelbraune Verbindung übergeht. In der Färberei werden die Stücke durch das Catechubad, dann durch Kaliumchromatlösung passirt. Für den Druck setzt man der verdickten Catechubrühe Kaliumchromat und sauerstoffübertragende Metallsalze (Kupfer- oder Mangansalze) zu, druckt und dämpft. Eine nachherige Passage durch Chromlösung macht die Farbe tiefer und echter. — Dampfbraun wird auch (dunkler als mit Catechu) durch Rothholzlösungen erzeugt, denen als Beize Eisen- und Aluminiumacetat, oder Chromacetat und ein Oxydationsmittel, wie Kaliumchlorat oder Ferricyankalium zugesetzt ist. Auch hier ist Passage durch heisse Chromlösung nach dem Dämpfen vortheilhaft (Chromfärbung).

Schwarze und graue pflanzliche Farbstoffe.

Allgemeines. *Schwarz* ist keine eigentliche Farbe, sondern ein tiefdunkles Grün, Blau, Braun u. s. w. Meist verwendet man mehrere dunkle Töne nebeneinander, vorwiegend das (dunkelblaue) Eisentannat. Das Eisen hierzu liefert kupferfreier Eisenvitriol, die Gerbsäure wird in der Regel in Form von Abkochungen von Blauholz, Catechu, Sumach, Galläpfeln benutzt. — *Grau* wird durch lichte Schattirungen von Schwarz hervorgebracht.

Wolle wird echt gefärbt (Sedanschwarz) durch Erzeugung eines tiefen indigblauen Grundes (Waidküpe, einen weniger echten liefert Berliner Blau) und darauf folgendes dreistündiges Sieden der Tuche in einem Sumach- oder Blauholzbade, dem man zuletzt Ferrosulfat zusetzt. Das Verfahren wird mehrmals wiederholt. — Blauholz, Sumach, Gelbholz als Beize und Eisenvitriol oder Kupfervitriol zum Ausfärben benutzt, geben ein unechtes Schwarz. — Eine Beize von Kaliumbichromat und Weinstein, dem als Farbbad Blauholzabkochung folgt, liefert das Chromschwarz.

Seide (sie „verträgt" keinen Indig) wird (weniger echt) mit Eisenbeize (Rostbeize) mordancirt und mit Blauholz ausgefärbt (Holzschwarz); oder, umständlicher aber dauerhafter (nämlich durch Säuren nicht veränderbar und das Gewicht der Seide bis zu 100 Proc. erhöhend) mit Galläpfeln- oder Knoppernauszug (schwarzem Seidengrund) gebeizt (gallirt) und mit Eisensalzen ausgefärbt; auch Zinnbeizen werden neben den Eisenbeizen benutzt (Mailänder Schwarz, Schwerschwarz). Man wiederholt diese Doppelbehandlung drei- bis viermal. Die Gerbsäure bewirkt (wie in der Gerberei) zugleich eine Auflockerung der Fasern, in denen sie sich

nun in grosser Menge (was der Färbevorgang nebenbei bezweckt) niederschlagen kann. Bei geringer Menge von Gerbsäure verwendet man das Eisen als Oxyd-, bei grösserer als Oxydulsalz. — **Baumwolle** wird wie Seide abwechselnd gallirt und mit Eisensalz ausgefärbt oder in der Vitriolküpe blau grundirt, mit Eisenacetat angebeizt und in einem Bade von Galläpfeln und Blauholz gefärbt.

Färben und Drucken mit künstlichen Farben.

Allgemeines.

Von den hierhergehörigen Farben haben die aus dem Steinkohlentheer gewonnenen die grösste Bedeutung. Von den Metallfarbstoffen wird nur mit Berliner Blau und mit Chromgelb ausgedehnter gefärbt und gedruckt.

Färben u. s. w. mit Metallfarbstoffen.

Eisenfarben. Eisenhydroxyd (Rostgelb, Eisenchamois) liefert alle Schattirungen (sehr echt) zwischen Nanking, Chamois bis Rostbraun und wird nur für Baumwolle verwandt. Man arbeitet mit Eisenoxydul- oder Oxydsalzen. Im ersteren Falle werden die mit Ferroacetat getränkten Zeuge durch ein Chlorkalkbad genommen oder langsam bei 30° getrocknet, längere Zeit der Luft ausgesetzt und durch ein Kreidebad gezogen. Im zweiten Falle tränkt man das Zeug mit Ferriacetat, -nitrat (mit Salpetersäure oxydirtem Eisenvitriol) und befestigt den Farbstoff durch ein Bad von Seife oder von Soda und Kalk. Die Menge des niedergeschlagenen Eisenhydroxyds und damit der Ton der Farben sind durch die Concentration der angewandten Lösungen bedingt. — Selten wird Eisenhydroxyd direkt mit Albumin aufgedruckt.

Berliner Blau. *Allgemeines.* Berliner Blau ist gegenüber Alkali und Licht unecht. Es ist schwierig eine ganz gleichmässige Farbe zu erzielen; man erleichtert sich dieses und gewinnt ein echteres Blau dadurch, dass kein ganz reines Berliner Blau, sondern eine Farbe erzeugt wird, welche zum Theil aus Blauholz entstanden ist. Die Stoffe werden *(älteres Verfahren)* durch ein Bad von (mit Salpetersäure) oxydirtem Eisenvitriol (Eisenbeize, Rostbad) genommen, gelüftet, gewaschen und dann durch eine angesäuerte Lösung von Blutlaugensalz (Blaubad) gezogen. An Stelle der Eisenbeize pflegt man auch ein aus Blauholz, Galläpfeln, Alaun, Eisenvitriol, Weinstein, Kupfervitriol bestehendes Bad zu verwenden. Reimonds Eisenbeize, auch „weinstein-schwefelsaures Eisenoxyd" genannt, ist Eisenvitriol, der in der Wärme mit Schwefelsäure, Salpetersäure und mit Weinsteinsäure behandelt ist. — Nach der *neueren Methode* wird das Berliner Blau mittelst Ferrocyanwasserstoffsäure erzeugt (für Wolle fast ausschliesslich verwandt). Man lässt das Zeug einige Stunden derart durch eine Lösung von gelbem Blutlaugen-

salz, Schwefelsäure und Alaun gehen, dass es abwechselnd mit der Luft und mit dem Bade in Berührung kommt; die Temperatur wird allmählich von 30—40° auf 100° erhöht. Sobald der gewünschte Ton erzielt ist, wird das Zeug mit Pfeifenthon gewalkt und dann in einem Bade von Alaun, Schwefelsäure und Zinnsalz geschönt. Durch Zinnsalz wird die Farbe lebhafter (Bleu de France). — — Beim Färben der *Wolle* wird dieselbe in dem siedenden Rostbade, bis die gewünschte Rostfarbe erhalten ist, gehaspelt. Die Färbung im Blaubade muss sehr allmählich geschehen und Anfangs bei niedriger Temperatur erfolgen. Man setzt dem Bade daher nur nach und nach Schwefelsäure zu. Das ausgefärbte Zeug wird mit Seifenlösung gewalkt und zur Erzielung eines violetten Stichs (violettiren) geschönt. Dies geschieht für hellblaue Stoffe mit einer wässrigen Lösung von Weinsäure, für dunkelblaue mit einer ganz dünnen Ammonlösung. Beim Bedrucken wird rothes Blutlaugensalz mit Zinnsalz, Schwefelsäure und Oxalsäure aufgedruckt. — *Seide* wird viel mit Berliner Blau gefärbt; man befestigt die Beize vor dem Ausfärben durch Potasche oder Seifenlösung. — *Baumwolle* lässt sich am leichtesten färben, da die Eisenbeize auf der Baumwollenfaser sehr fest haftet. Beim Drucken wird gelbes Blutlaugensalz mit Wein- und Oxalsäure aufgedruckt und mit Wasserdampf befestigt. Die Farbe enthält Ferrocyanwasserstoffsäure, welche beim Dämpfen durch Oxydation Berliner Blau giebt (Dampfblau). Hier ist die Präparation der baumwollenen Waare mit Zinnoxyd (s. o. Präparirsalz) besonders vortheilhaft. Es bildet sich dann ein zinnhaltiger Farbstoff, welcher lebhafter ist als das gewöhnliche Berliner Blau. — Die mit Dampfblau bedruckten Stücke werden vielfach nach dem Dämpfen durch Chromlösung passirt, um den beim Dämpfen stattgehabten Oxydationsprocess zu vervollständigen und dadurch die Farbe satter zu machen.

Chromfarben. Allgemeines. Das Chrom giebt namentlich mit den pflanzlichen Farbstoffen die mannigfaltigsten Farbentöne. Es liefert (?) nach Chaudet mit Rothholz violettroth, mit Sandelholz roth, mit Gelbholz goldgelb, mit Quercitron hellgelb, mit Waid smaragdgelb, mit Orleans fleischfarben, mit Curcuma kupfergelb, mit Krapp fahlgelb, mit Galläpfeln fahlbraun, mit Sumach gelbroth, mit Catechu sienabraun, mit Cochenille purpurroth, mit Orseille violettroth. Es wird ausschliesslich zu Dampffarben verwendet, indem man es als Acetat zugleich mit den betreffenden Farbstoffen aufdruckt. Als solche dienen hauptsächlich Blauholz-, Rothholz-, Quercitronextracte und Alizarin. Man erzeugt so eine grosse Anzahl der verschiedensten Nüancen (Rehfarben, Catechu, Mode, Olive u. s. w.), welche sich durch Bequemlichkeit in der Anwendung und verhältnissmässige Echtheit auszeichnen. Streng genommen gehört hierher auch das Chromschwarz auf Wolle, welches durch Blauholz und Kaliumchromat her-

gestellt wird. Das letztere dient dabei zunächst als Oxydationsmittel, indem es das Hämatoxylin in die dunkelgefärbten Oxydationsprodukte verwandelt. Das hierdurch gebildete Chromoxyd wirkt dann, indem es sich auf der Faser niederschlägt, als Mordant, welcher mit dem oxydirten Blauholzfarbstoff den blauschwarzen Farblack bildet.

Chromgelb und **Chromorange** (fast nur in der Baumwollenfärberei angewandt). *Seide* wird mit Bleizucker oder Bleiessiglösung gebeizt und um roth zu färben mit „rothem" Kaliumchromat, um gelb zu färben mit dem „gelben" Chromat ausgefärbt. *Baumwolle* und *Leinen* behandelt man ebenso; nur wird das Bleiacetat auf der Faser, um es besser zu befestigen, durch eine Kochsalzlösung in Chlorid übergeführt oder durch Ammon- oder Natriumsulfat niedergeschlagen. Um orange zu erzielen, nimmt man das gelbe Zeug durch Kalkwasser. — Bedruckt wird Kattun mitunter mit den fertigen, mit Albumin gemischten Farbstoffen (gelb, roth und orange), die man dann durch Dampfen befestigt.

Chromgrün (Guignet's Grün) widersteht Seifenlaugen, ja sogar solchen Reagentien, die die Gewebe zerstören und besitzt hohen Glanz, der durch künstliches Licht noch gehoben wird. Es kann wegen der zur Bildung erforderlichen hohen Temperatur nicht direkt auf der Faser erzeugt werden. Man druckt es mit Albumin auf. Ein mit Chromoxyd gefärbtes Gewebe kann durch arsenigsaure, arsensaure, kieselsaure, chromsaure und phosphorsaure Salze, durch Seife und Laugen in seiner Farbe verändert werden; in Chlorkalklösung wird es durch Bildung des intermediären Oxyds Cr_3O_6 (Chromoxydchromat) olivengrün.

Kupferfarben. Gelbbraune bis tiefrothe Farben liefert das Kupfercyanürcyanid. Aluminiumacetat und Kupfersalze dienen als Beize; man nimmt durch Kalilauge und färbt mit Blutlaugensalz aus (Zimmt-, Rindenbraun). Ein Zusatz von Manganchlorür erzeugt Umbra. — **Schweinfurtergrün** wird mit Albumin aufgedruckt und durch Dampfen befestigt.

Manganfarbstoffe. Manganhydroxydul $Mn(OH)_2$ liefert ein schönes Bister, Manganhyperoxyd MnO_2 Carmeliterfarbe. Im ersten Falle wird das Zeug mit Manganoxydulsalzen getränkt, dann mit Alkali behandelt und der Luft ausgesetzt, im zweiten verwendet man Oxydulsalze, die mit Eisenacetat versetzt sind und oxydirt mit Chlorkalk.

Arsenfarbstoffe. Auripigment (Rauschgelb) wird dadurch auf der Faser befestigt, dass man gefälltes Schwefelarsen in Ammoniak löst und die Stoffe mit dieser Lösung tränkt. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks scheidet sich die Verbindung auf der Faser ab. Die schöne goldgelbe Farbe ist am Lichte und in schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphären haltbar.

Antimonfarbstoffe. Antimonorange Sb_2S_3,H_2O. Man druckt eine Antimonsalzlösung, am besten Brechweinstein (Antimonkaliumtartrat) auf und setzt dann den Stoff einer Schwefelwasserstoffatmosphäre aus; oder man zersetzt eine Lösung von Natriumsulf-

antimoniat (Schlipp'sches Salz) durch verdünnte **Salzsäure** auf der Faser.

Zinnfarbstoffe. **Schwefelzinn** (Musivgold). Das wasserfreie Sulfid wird mit Albumin befestigt.

Verschiedene Farbstoffe. **Zinnober** ebenso **Zinkoxyd** **Ultramarin**) können mit Albumin aufgedruckt werden. Das **Blattsilber** wird auf Geweben dadurch befestigt, dass man es auf das mit Harz überstreute Gewebe ausbreitet und eine mit Gas erhitzte Hautreliefdruckwalze darüber gehen lässt; das Harz schmilzt nur an den Stellen, an welchen die Erhabenheiten des Gestechs das Gewebe treffen, die Metallblättchen haften daher nur dort.

Färben mit Theerfarbstoffen.

Allgemeines. Das Färben der thierischen **Faserstoffe** Wolle und Seide ist sehr einfach. Es erfolgt fast stets ohne Mordant, entweder bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei der Seide, oder bei 50 oder 60°, oder selbst beim Kochen und zwar durch einfaches Eintauchen in nicht zu concentrirte Lösungen, bis der gewünschte Farbenton erzielt ist. — Als Lösungsmittel der unlöslichen Farbstoffe (die meisten sind löslich) dienen Alkohol, Holzgeist, Methylalkohol, Essigsäure. — In gewissen Fällen ist das Vereinigungsstreben von Faser und Farbstoff so gross, dass man sogar eine zu schleunige Anziehung des Farbstoffs hemmen muss. — Bei den vegetabilischen Fasern sind dagegen Mordants erforderlich. — Zum Färben und Bedrucken der Baumwolle benutzt man meist coagulirtes Albumin als Beize. Die Bindekraft dieses letzteren für die Anilinfarbstoffe ist eben so gross wie die der thierischen Fasern. Auch Gerbsäure wird als Beize verwendet. Beim Drucken wird die mit Albumin und Gummi verdickte Lösung des Farbstoffs aufgetragen, getrocknet und gedämpft. Dabei gerinnt das Albumin und wird gleichzeitig mit dem Farbstoffe befestigt.

Fuchsin. Seide und Wolle färben sich direkt. Man löst das Fuchsin in kochendem Wasser, am besten in einem geschlossenen kupfernen Kessel und filtrirt durch Filz. Um **Wolle** zu färben (auf 1 kg Wolle bis zu 10 g Fuchsin) erhitzt man im Kupferkessel oder in einer Holzkufe das Wasser auf 50°, netzt die Wolle darin gut, zieht sie wieder heraus und setzt etwa den vierten Theil der Fuchsinlösung zu, rührt gut um und „geht mit der Wolle ein." Sobald der Farbstoff von der Wolle aufgenommen ist, zieht man sie heraus, setzt neue Fuchsinlösung hinzu und fährt so fort, bis die Lösung verbraucht ist, man erreicht so eine gleichmässigere Farbung als bei Verwendung concentrirter Farbstofflösungen. — **Seide** wird ebenso gefärbt. Man lässt die degummirte Seide durch ein

schwaches Essigsäurebad gehen und färbt sie wie die **Wolle** in der Fuchsinlösung bei etwa 40°. Durch Ansäuern des Bades mit Essigsäure wird ein bläulicherer Ton erzielt. Um Seide *ponceau* zu färben, grundirt man dieselbe mit Curcuma oder Orlean und färbt mit Fuchsin über. — Um **Baumwolle** mit Fuchsin zu *färben* wird Seife, essigsaure Thonerde, Chromalaun, Natronwasserglas, am besten (achtesten) Gerbsäure verwandt. Man beizt mit einer Abkochung von Sumach oder besser von Galläpfeln oder Tannin und färbt nachher mit Fuchsin wie bei der Wolle angegeben. Die Baumwolle kann auch mit Eiweiss, Kasein oder Leimlösung sowie mit Stärkekleister getränkt und nachher mit Fuchsin gefärbt werden. — Zum *Druck* auf Baumwolle löst man (0,12 kg) Fuchsin in (1 kg) Wasser und (1 kg) Glycerin, fügt (0,84 kg) arabisches Gummi hinzu und verrührt in der Kälte mit einer filtrirten Lösung von (3,5 kg) Eieralbumin in (3,5 kg) Wasser. Man druckt, trocknet, dämpft und spült. Auch eine mit essigsaurer Thonerde und arsensaurem Natrium verdickte Mischung von Fuchsinlösung ist verwendbar. — Für den *Aetzdruck* auf Fuchsin dient eine Mischung von 0,1 kg Zinkstaub, 0,05 kg Gummiwasser von 20° B., 0,02 kg unterschwefligsaurem Natrium, 0,25 l Wasser. Man druckt, dämpft und spült.

Anilinviolett. Man verwendet jetzt fast ausschliesslich das in Wasser lösliche Methylviolett. — **Wolle** und **Seide** färben sich direkt, Wolle verlangt Kochhitze, Seide färbt man in lauwarmer Lösung. — **Baumwolle** wird mit Sumach, Galläpfeln oder Tannin gebeizt. Die *Färbung* geschieht bei 30—40° C. Ein Zusatz von Marseiller Seife zur Färbeflotte soll die Farbe haltbarer machen. Alle beim Anilinroth angeführten Beizungsmittel sind auch hier anwendbar. Das *Drucken* mit Anilinviolett geschieht ebenso wie mit Fuchsin; ebenso der *Aetzdruck*.

Anilinblau. **Wolle** und **Seide** färben sich direkt, doch pflegt man bei Wolle, um die Farbe gleichmässiger, ächter zu machen, eine Beize von Alaun und Chlorzinn anzuwenden. Man verwendet auf 5 kg Wolle, 0,5 kg Alaun, 0,25 kg s. g. Doppelt-Chlorzinn und 0,25 kg Weinstein, fügt soviel als nöthig Anilinblauauflösung hinzu, lässt aufkochen, nimmt den sich abscheidenden Schaum ab, bringt soviel kaltes Wasser hinzu, dass die Temperatur auf 60° C. ermässigt wird, geht mit der gewaschenen und genetzten Wolle ein und erhitzt rasch zum Kochen, spült und trocknet. Auf dieselbe Weise lässt sich auch mit Glauber- oder Bittersalz und Schwefelsäure statt mit Alaun färben; auf 5 kg Wolle kommen 1,5 kg Glaubersalz und 1 kg Schwefelsäure.

Alkaliblau und **Nicholsonblau.** **Wolle.** Man löst auf je 5 kg Wolle 48—60 g Farbstoff in Wasser, setzt 0,25 kg calcinirte Soda (Borax oder Wasserglas) hinzu und giesst in ein kochend heisses Wasserbad; die Temperatur des Bades wird durch Hinzufügen von kaltem Wasser auf 80° C. erniedrigt. Man bringt die genetzte Wolle ein und zieht sie 1/2 Stunde lang darin um, lässt sie abtropfen und schafft sie in ein 70° warmes Bad von 1/4 kg Schwefelsäure (auch Salzsäure oder saure Salze sind verwendbar), wodurch die wasserblaue Farbe in eine dunkelblaue übergeht. — **Baumwolle** (selten mit Alkaliblau gefärbt) wird, wie bei Fuchsin beschrieben, besser

mit Seife, für sehr grünlichblaue mit Thonerde gebeizt. Ma bei 40–50°. Für Alkaliblau „schmackirt" man, färbt kalt Zusatz von wenig oder gar keiner Soda, spült und säuert k Schwefelsäurebade. Beim *Druck* und *Aetzdruck* wird, wi Fuchsin beschrieben, verfahren.

Anilingrün, Aldehydgrün, Jodgrün und **Methyl** letzteres wird jetzt vorzugsweise angewendet. **Seide** färbt s Anilingrün ohne weiteres bei 30–40°, erforderlichenfalls unter von Pikrinsäure, gegen Wolle und Baumwolle verhält sich d dehydgrün aber gerade umgekehrt wie die andern Anilinfar Während diese Wolle direkt färben und Baumwolle der Beize färbt Anilingrün die Baumwolle direkt, während die Wolle den Fa nicht unmittelbar annimmt. Zum *Druck* werden Aldehydgr Methylgrün benutzt, da Jodgrün sich beim Dämpfen zersetzt, verdickt die Lösung des Farbstoffes (für Wolle unter Zusa Eiweiss) einfach mit Tragauth, druckt, trocknet und dämpft. **Wolle** zu *färben* wird eine klare Anilingrünlösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, dass die Lösung nicht mehr sondern bräunlich erscheint; man erhitzt Wasser auf 60° un die mit Ammoniak behandelte Farbstofflösung hinzu, bringt die genetzte Wolle in das Bad und behandelt sie hier so unter Erhöhung der Temperatur auf 70° C, bis sie eine schö grüne Farbe angenommen hat. Nach dem Abtropfen wird ein Schwefelsäurebad von 70° gebracht. Für gelbliche Nü fügt man dem Säurebade Pikrinsäure hinzu. Wegen der Schw keit, bei dieser Methode eine bestimmte Nüance zu erzielen sich die folgende mehr und mehr eingebürgert. Man sied Wolle in einem Bade von unterschwefligsaurem Natrium und säure an, lässt abtropfen und bringt sie in ein Bad von Anilin und wenn nöthig, von Pikrinsäure. Die Wolle nimmt den Fa sofort an. – *Bedruckt* wird Wolle wie Seide. – Zum *Druc* **Baumwolle** setzt man der Druckmasse gewöhnlich eine grüne K farbe, meist Vert Guignet, zu.

Anilingelb und **-orange.** **Wolle** *färbt* sich damit dire Kochhitze, **Seide** bei 40° C. Zum *Drucken* verdickt ma Wolle und Seide den Farbstoff mit Tragauth. – **Baumwolle** mit Schmack oder Tannin gebeizt. Beim *Druck* verdickt m Eiweiss.

Safranin. **Wolle** *färbt* sich direkt bei 60–70°, zum wird mit Gummi verdickt; **Seide** färbt man bei 30° C. u das Bad mit Essigsäure an. Wird die Seide vorher gel gefärbt, so erhält man Ponceau und Scharlach. Das Dr schieht wie bei der Wolle. – **Baumwolle** wird mit Tanni und unter Zusatz von Albumin bedruckt.

Anilinbraun (Manchesterbraun, Bismarckbraun). W man in kochender Farbstofflösung, **Seide** bei 30° C., u von etwas Essigsäure. **Baumwolle** wird mit Schmack o gebeizt und kalt gefärbt.

Cerise, Granat, Marron. Die *Färbung* ist die Fuchsin. Man verwendet den Farbstoff auch in Ver Indigcarmin und Pikrinsäure zum Braunfärben von W

Anilinschwarz. Uebersicht. Das Färben und Drucken mit Anilinschwarz weicht von dem entsprechenden Verfahren mit den andern Anilinfarbstoffen ab, da das Schwarz erst auf der Faser erzeugt wird. Es wird ausgedehnt benutzt, hat aber noch den Uebelstand, dass es nicht direkt gedämpft werden kann, sondern vorher eine Behandlung in der Warmkammer erfordert. Die Ursache eines bis vor kurzem empfundenen Uebelstandes, dass nämlich das Schwarz mit der Zeit einen grünen Schimmer zeigte („nachgrünte") ist durch neuere Untersuchungen erkannt und beseitigt worden. Das grünende Schwarz ist nämlich eine Uebergangsstufe zur Bildung des fertigen Farbstoffes, bei welcher die Wasserstoffentziehung noch nicht zum Abschluss gelangt ist. Man kann daher das Nachgrünen durch eine nachträgliche Oxydation vollständig verhindern. [Das vollständig „überoxydirte" Schwarz steht dem gewöhnlichen ein wenig an Tiefe nach. (Rich. Meyer.)]

Ausführung. Zum Drucken mit Anilinschwarz benutzt man eine Abkochung von 250 g Kupfersulfür, 1000 g Stärke und 500 g Wasser, eine zweite von 800 g salzsaurem Anilin, 300 g Kaliumchlorat, 100 g Salmiak, 200 g Stärke, 1 l Traganthgummilösung, 1850 g Wasser, lässt beide erkalten, mischt sie darauf und druckt damit in gewöhnlicher Weise. Nach dem Trocknen setzt man das Gewebe in den Oxydationskammern bei einer Temperatur von 20—30° der Einwirkung einer durch Wasserdampf angefeuchteten Atmosphäre aus. Das Schwarz entwickelt sich unter dem Einflusse der Oxydationsmittel (Kaliumchlorat) und der Luft auf das Anilin; nach 24 Stunden wird gewaschen. Dieses Verfahren (Lauth) ist trotz zahlreicher anderer Recepte noch das allgemein ausgeführte. [In neuester Zeit werden vielfach als Sauerstoffüberträger an Stelle der Kupferverbindungen Vanadinsalze angewendet. Der leichtere Uebergang dieses Metalles aus der höheren Oxydationsstufe in die niedere und wieder umgekehrt hat zur Folge, dass sehr geringe Quantitäten genügen, und daher der hohe Preis kein Hinderniss ist. Obwohl eine Anzahl Fabriken schon ausschliesslich mit Vanadin arbeiten, kann die Ueberlegenheit des neuen Verfahrens gegenüber dem alten noch nicht als festgestellt betrachtet werden. Rich. Meyer.]

Theorie. Das Wesen des Vorgangs ist noch nicht genau erkannt; sicher ist, dass das Kupfersulfür den Vermittler des Sauerstoffs bildet. Es oxydirt sich zu Sulfat und wird wieder reducirt, indem es das Anilin oxydirt. Die Oxydation des Kupfersulfürs bewirkt das Kaliumchlorat, welches durch Einwirkung der Salzsäure des salzsauren Anilins zerlegt wird, die Luft leitet den Vorgang ein und unterstützt ihn. Obwohl man das Anilinschwarz in analoger Weise auch ohne Mitwirkung der Gewebsfaser erzeugen kann, wird es doch technisch fast ausschliesslich auf dieser erzeugt. Früher glaubte man, der Farbstoff könne nur auf der Faser gebildet werden.

Das Färben mit Anilinschwarz ist noch nicht in einer allgemein befriedigenden Weise geglückt. Einige Fabrikanten haben gute Resultate dadurch erhalten, dass sie (wahrscheinlich) den Faserstoff mit derselben Mischung tränken, welche zum Drucken verwandt wird und die Oxydation in geschlossenen Gefässen

(Trommeln) vornehmen, welche um ihre Axe bewegt und dabei a
30—40° erwärmt werden. Durch die rotirende Bewegung fallen d
Faden fortwährend aufeinander und die Flüssigkeit kann sich gleic
mässig verbreiten und so, was wichtig ist, eine gleichmässige Fä
bung herbeiführen.

Pikrinsäure wird nur zum Gelbfärben von **Seide** benutz
Man versetzt eine verdünnte Pikrinsäurelösung mit etwas Schwefe
säure und bringt die ausgekochte und genetzte Seide bei 40° ein
zieht um, chevillirt und trocknet kalt und im Schatten. Häufig
wird die Pikrinsäure für Mischfarben, braun und grün, in Verbi
dung mit Indigcarmin, Krapp, Anilingrün u. s. w. verwendet.

Corallin giebt unächte Farben. **Seide** färbt man mit ein
durch so viel Essigsäure angesäuerten Auflösung, dass dieselbe ab
noch roth erscheint, bei 40° C. — Zum **Baumwollendruck** wird ei
Corallinlösung mit soviel Zinnchlorid versetzt, bis die Farbe in Ge
übergegangen ist und darauf mit Ammoniak im Ueberschusse ve
setzt; den entstehenden Niederschlag lässt man abtropfen, verdick
ihn mit Gummi und druckt damit.

Naphtalingelb. Manchestergelb, Jaune d'or, Bouto
d'or. Um **Wolle** zu färben versetzt man eine 50° warme Flot
mit der kochend bereiteten wässrigen Lösung des Farbstoffs, s
denselben auf 5 kg Wolle 0,5 kg Schwefelsäure zu, bringt die
netzte Wolle hinein und färbt indem man bis zum Kochen erh
Seide wird in einer mit Essigsäure angesäuerten Flotte bei 3
gefärbt.

Alizarin, s. b. Krapp. Man färbt u. s. w. wie
Krapp, aber in kürzerer Zeit, das Alizarin erfordert
schwächere Avivagen als Krapp. Die s. g. „Alizarinsch
färberei" (ausfärben in wenigen Minuten bei einer,
Kochpunkte naheliegenden Temperatur) ist von den me
Fabrikanten wieder aufgegeben.

XIV. Gerberei.*)

Allgemeines.

Allgemeines. Geschichtliches. Das Wort Gerben stammt von „gar" ab und bedeutete ursprünglich nicht blos die Herstellung von Leder, sondern überhaupt „etwas fertig machen." — Die Gerberei ist eine der ältesten Künste, in den frühesten Schriften des klassischen Alterthums wird überall Leder als Bekleidungsmittel, als Ueberzug über die hölzernen Schilder u. s. w. angeführt; auch die Indianer wussten schon zur Zeit der Entdeckung Amerikas die ausgespannten Häute mit dem Gehirne der Thiere, also einem fetten Stoffe, zu gerben. Die Angaben über die Art des Gerbens, über das Wesen der Gerbung sind jedoch spärlich. — Die Lohgerberei soll von den Arabern über Spanien (der Name Corduanleder von Cordova?) nach Europa gekommen sein, sie war bis Ende des vorigen Jahrhunderts ein allein von der Erfahrung abhängiges Gewerbe. In den Jahren von 1790—1800 wurde von Deyeux und Seguin die Ansicht aufgestellt, dass das lohgare Leder eine chemische Verbindung von Gerbstoff mit Bestandtheilen der Haut sei. Diese Ansicht ist in neuerer Zeit von Knapp und anderen widerlegt, indem diese darthaten, dass (s. a. w. u.) die Gerberei darin bestehe, die Fasern des Bindegewebes der Haut mit Stoffen zu überziehen, zu umkleiden, welche das Zusammenkleben der Fasern beim Eintrocknen verhindern. Weissgares Leder wurde schon um die Mitte des 16. Jahrhunderts in Frankreich bereitet. In China und den asiatischen Ländern fabricirt man dasselbe schon seit vielen Jahrhunderten für Zwecke der Fussbekleidung. — In neuester Zeit ist die Gerberei durch die umfassenden und erschöpfenden Untersuchungen von Eitner, Knapp u. A. den übrigen technologischen Wissenschaften ebenbürtig an die Seite getreten.

Wirthschaftliches. Deutschland nimmt im internationalen Lederhandel durch seinen ansehnlichen Export eine hervorragende Stelle ein und steht speciell in der Fabrikation des gefärbten, lackirten und Kid-Leders, mit welchem es in feinern und feinsten Artikeln sämmtliche Culturstaaten versieht, oben an. Der Lederhandel betrug im Jahre 1871 (leider fehlt die in neuester Zeit sehr wichtige Importziffer

---

*) Verfasser ist Hrn. Dr. W. Eitner, Vorstand d. Versuchsstation f. Lederindustrie des K. K. Handelsminist. in Wien und Hrn. Gerbereibesitzer Wilh. Kampffmeyer in Berlin für dessen gütige Gewähr von Auskunft sehr verpflichtet.

von Hemlockleder aus Amerika): Deutschland Einfuhr 4025 t,
fuhr 9265 t. Oesterreich-Ungarn E. 8485 t, A. 1210 t. Gross
nien E. - A. 7105 t. Frankreich E 2815 t, A. 6560 t.
E. 1330 t, A. 1190 t. Russland E. 845 t, A. 305 t. Schweden E
A. 10 t. Belgien E. 1090 t, A. 1430 t. Schweiz E. 1175 t, A.

Erzeugniss. Haupterzeugnisse. Leder, d. h.
rische Haut, welche man so verändert hat, dass sie
verweslich, schwer durchdringlich für Wasser, weich u
schmeidig geworden ist und durch Kochen mit Wasser
mehr (Sämischleder) oder nur langsam (alaun- und
Umständen] lohgares Leder) in Leim übergeführt w
kann. Die thierische Haut ist auch in frischem Zustande ge
dig, sie fault aber rasch und geht beim Trocknen in eine
hornartige und daher steife und ungeschmeidige Masse (z. B
gament) über. Dies Hartwerden beruht darauf, dass die ein
Hautfasern zusammenkleben.

Eintheilung. Man unterscheidet 3 Hauptgattu
1) roth- oder lohgares Leder, 2) weiss- oder alaungares L
3) sämisch- oder fettgares- oder Waschleder. — 1) Di
garen Leder zerfallen in a) Sohlleder, b) Maschinenr
leder, c) Geschirr- (schwarz und braun) und Wagenverdeckled
d) Oberleder, darunter braunes, schwarz gewichstes, schwarz g
tes, gezogenes, Juchten. Als eine Abart der Oberleder k
die Saffian- oder Maroccoleder, früher Corduan genannt, ang
werden (die anders als schwarz gefärbten Saffiane sind mit S
gegerbt). — 2) Zu den weissgaren Ledern zählt a) Glac
(zu Handschuhen), b) Kalbkid, Lammkid und Zickelleder [Chevr
(zu Schuhen), c) gewöhnliches alaungares Schafleder (zu Unterf
d) Nähriemenleder, e) ungarisches Leder (zu grober Sattlerarbe
3) Zu den sämischgaren Ledern gehört a) Waschleder (zu
schuhen und Kleidern), b) Klavierleder, c) fettgares gedrehte
men- und s. g. Crownleder (für Maschin-, Binde- und S
riemen). — Chagrin und Pergament (das erstere zu Buchb
arbeiten, das letztere zu demselben Zwecke sowie zum Besch
zu Trommelfellen u. a. verwandt) sind kein eigentliches Led
dern nur gereinigte und getrocknete Haut.

*Chemisches Verhalten des Leders.**) Lohgares
giebt mit destillirtem Wasser gekocht eine schwachbraune Fl
welche meist keinen Leim, aber Gerbstoff enthält und verwa
in eine schwarzbraune Masse, die in der Hitze weich, fade
blasenwerfend, nach dem Erkalten aber pulverisirbar ist.
gares Leder mit mässig verdünnter Essigsäure überg
einige Zeit stehen gelassen, färbt die Säure etwas brau
sich aber sonst nicht, die Säure enthält Gerbstoff. W
Leder nicht gehörig durchgegerbt ist (bei Kalbleder
Sohlleder häufiger), so schwillt es in der Mitte des Sch
wird durchscheinend wie die Haut. Die Essigsäure ist

*) Nach Knapp. Lehrbuch der chem. Technologie I

Mittel, um auf die Gare des Leders zu prüfen. — Ammoniak- oder Aetzkalilösung geben, in der Kälte mit lohgarem Leder zusammengebracht, eine tief dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche keine Gerbsäure enthält, diese hat sich dabei zersetzt, während das Leder selbst in eine schwarzbraune, sehr brüchige Masse verwandelt wird. Kohlensaure Alkalien lösen das lohgare Leder in der Hitze zu einer tiefbraunen Flüssigkeit auf, welche Eisensalze schwärzt. — Die rothgaren Leder (d. h. die mit irgend einem gerbstoffhaltigen Material erzeugten) geben einen Theil der aufgenommenen Pflanzenstoffe leicht ab (sie enthalten diesen lose gebunden), der grössere Theil ist aber sehr fest gebunden und wird hartnäckig zurückgehalten. Verschiedene Gerbsäuren verhalten sich äusserst ungleich: Die Gerbsäure der Galläpfel, die sich rasch mit der Haut verbindet, kann durch Sodalösung wieder abgeschieden werden (Entgerbung), sie ist weit lockerer gebunden als der langsam auf die Haut wirkende Gerbstoff der Lohe, der unter keinen Umständen mehr von der Haut abgeschieden werden kann; selbst unter dem Einfluss von Stoffen, welche die Haut verändern, bleibt er noch mit dem Erzeugniss dieser Umsetzung (Leim) verbunden. Der Gerbstoff der Lohe ist überhaupt an Vorzügen sämmtlichen bekannten Gerbmitteln weit überlegen.

Bringt man alaungares Leder in verdünnte Essigsäure, so schwillt es stark auf und ist von einem Stücke geschwellter Haut im Ansehen nicht mehr zu unterscheiden. Die Flüssigkeit nimmt etwas Thonerde auf, ohne diese der Haut vollständig zu entziehen, denn die gewaschene und getrocknete Probe ist zwar hornartig durchsichtig, wird aber durch Biegen und Ziehen lederartig, weiss und zeigt immer noch einige Gerbung. In siedendem Wasser lösen sich die alaungaren Leder wie Haut zu Leim auf.

Dieses gilt nicht von dem sämischgaren Leder, welches nur Spuren von Leim giebt, durch Kochen nicht spröde wird und dadurch am wenigsten Veränderung erleidet. Von Säuren wird es weder geschwellt noch angegriffen; selbst Aetzkalilösung scheidet in der Kälte das Fett nicht ab, es macht aber das Leder etwas schlüpfrig und nach dem Trocknen spröde. — Näheres über die einzelnen Lederarten siehe in den folgenden Kapiteln.

Die Art der Verbindungen von Faser und Gerbstoff ist vielfach der von Faser und Farbstoff in der Zeugfärberei und Druckerei an die Seite gestellt. Während einerseits die Haut verschiedene Gerbmittel zersetzt, sie nimmt z. B. aus einer neutralen Aluminsalzlösung eine basische Verbindung auf und lässt eine saure in der Lösung zurück, so wird doch ihre Form durch den Gerbeprocess in keiner Weise verändert. Gestalt, Gruppirung, Lage u. s. w. der einzelnen Bindegewebfasern sind nach der Gerbung sogar deutlicher (mikroskopisch) zu erkennen als vor derselben.

Nebenerzeugniss. Je nach der Art des verarbeiteten Rohstoffes: Haare, Wolle, Hautabfälle, erschöpfte Gerbstoffe u. s. w.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Häute und Felle.

Beschaffenheit u. s. w. Die Häute gelangen entweder frisch

aus den Schlachtereien in die Gerbereien, oder kommen (zu
virung) getrocknet oder auf der Fleischseite gesalzen auf de
Buffel-, Ochsen- und Kuhhaute liefert namentlich Sudameri
felle Oesterreich, Deutschland, Russland und Ostindien, Zi
die Schweiz, die türkische Halbinsel, das Cap und Ostindien, f
felle sind Bermondsey (bei London), Leeds, Manchester u
Haupthandelsplatze – Der Werth der Haute hangt sowohl
Art und Raçe der Thiere als auch vom Alter und der
derselben ab; wilde Thiere liefern festeres Leder al
Stallvieh schlechteres als Weidevieh, Wiederkauer (R
besseres als Einhufer (Pferd, Esel). Das beste Leder li
Haute des Rindviehs und zwar geben das festeste und
die vom Buffel und Ochsen (daher hauptsächlich zu So
Dünner und lockerer als die Ochsenhaute sind die der Kühe (
leder", Sommersohlen, Oberleder). Stier- und Buffelhaute sin
werthiger als die von Ochsen und Kuhen. Darauf folgen
die Kalbfelle, das daraus gewonnene Leder ist weich und zä
kommen Pferdehaute (fur Sattlerarbeit und Schuhwerk vorzü
wendbar), darauf Eselshaute (gleichfalls für Sattlerei), dann
(Schuhmacherleder und Buchbinderleder), Ziegenfelle (fur
Lammer- und Zickelfelle (zu Handschuhen). Das Leder der
ist locker, dieses*) sowohl wie das der Hunde wird nur in
Gegenden benutzt. Wildhaute verwerthet man gleichfalls d
Preises wegen seltener; sie dienen meistens zu Sämischl
zu Pelzwerk. — An demselben Thiere ist die Kopf- und
haut dicker als die Bauchhaut.

Anatomie der Haut. Die Haut besteht aus drei
schichten, namlich a) der Oberhaut, b) der eigentlichen od
haut, c) der Unterhaut.

An a) der dunnen, halbdurchsichtigen, von Haaren
brochenen **Oberhaut** oder **Epidermis** unterscheidet m
zwischen der ausseren Schicht oder Hornhaut und der
oder Schleimhaut. Die **Hornhaut** ist die abgestorbene
Lage, sie besteht aus vertrockneten, platt gedrückten Zellen
von der s. g. Narbe fortwährend an der Aussenflache ab
werden. Sie gleicht „einer mit Steinen gepflasterten
(Knapp) und dient zum Schutz der eigentlichen oder Le
Die **Schleimhaut** bildet volle mit Flüssigkeit angefüllte
sie bedingt die Hautfarbe.

b) Die **Lederhaut** oder das Corium besitzt di
vollsten Eigenschaften der Haut (Biegsamkeit, Gesc
keit Festigkeit) und ist der meist verwandte Theil
ben. Sie besteht nicht aus Zellen sondern aus Binde
fasern, welche nach allen Richtungen hin gekreuzt s
dass die Lederhaut eine Art Filz bildet; sie ist S
Talgdrusen und der Haare (Wolle, Borsten). Man unter
an der Lederhaut die **intermediare Haut** (Narbe), wo
Bindegewebe so dicht ist, dass man es schwer in die e
Faserbündel auflosen kann und die **eigentliche Lederhaut**

*) Schweinsleder ist zu Satteln unentbehrlich.

diese erstrecken sich die Haarwurzeln. Faserbündel, welche nach unten verlaufen, vermitteln den Zusammenhang zwischen der Leder- und der Fetthaut. — Chemisch unterscheidet man an der Lederhaut den Stoff der Bindegewebefasern und den der Intercellularsubstanz, welche die Bindegewebefasern verkittet. Die Intercellularsubstanz ist von Reimer mit dem Namen Coriin belegt, er fand die Zusammensetzung $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$. Die Bindegewebesubstanz zeigte sich mit dem Fibroin der Seide (S. 575) gleich zusammengesetzt $C_{15}H_{23}N_5O_6$ und wurde daher von Reimer „Hautfibroin" genannt.

c) Die Unter- oder Fetthaut bildet lockere, viel Fett enthaltende Maschen und lasst sich deshalb von der Lederhaut leicht trennen; sie bildet die Fleisch- oder Aasseite der Haut.

Sämmtliche die Haut bildende Bestandtheile zeigen ein übereinstimmendes chemisches Verhalten, insofern sie mit Wasser stark aufschwellen und sich beim Kochen in Leim verwandeln. Dem Einflusse von Sauren und Alkalien widerstehen die Fasern der Lederhaut weit langer als die der übrigen Hauttheile. Darauf beruht zum Theil die Vorbereitung der Haut zum Gerben. Der Gerbeprocess selbst grundet sich auf die Eigenschaft des Bindegewebes (gleichbedeutend mit Lederhaut), Gerbsäuren, Thonerde, sowie durch die Luft veranderte Fette, Kochsalz u. s. w. auf sich niederzuschlagen und zu befestigen und dadurch die Eigenschaft zu erlangen, der Faulniss zu widerstehen und beim Trocknen nicht zusammenzukleben und nicht hart zu werden, sondern geschmeidig zu bleiben.

Verwendung. Die dickeren Häute (Ochsen-, Büffel-, Ross-, Kuh-, Kalb- und Seehundfelle) werden besonders in der Lohgerberei, die leichteren (Schaf-, Ziegen-, Kalbfelle und besonders die von jungen Thieren) in der Weiss- und Samischgerberei verarbeitet.

Hülfsrohstoff. In der *Lohgerberei:* Gerbsäurehaltige Pflanzenstoffe, Rinde von Eichen, Fichten und Akazien, Knoppern, Valonea, Mirabolanen, Dividivi (Schoten der südamerikanischen Caesalpina coriaria), Catechu (wässriges Extrakt aus Acacia Catechu), Kino u. a. — In der *Weissgerberei:* Alaun und Kochsalz; in der *Sämischgerberei:* Oel, Thran, Talg. — Siehe darüber das Nähere in den einzelnen Kapiteln.

Fabrikation. Uebersicht. Der Zweck des Gerbens ist, die thierische Haut so zu verändern, dass sie der Fäulniss widersteht, beim Trocknen nicht hart wird und einen beliebigen Grad der Geschmeidigkeit besitzt.

Das Verfahren besteht darin, zunächst die Lederhaut von der Ober- und Unterhaut, von der Hornhaut und den Haaren abzuscheiden (Vorbereitung), darauf das Fasergewebe derselben, ohne die Form der einzelnen Fasern oder des Ganzen zu verändern, mit Stoffen zu verbinden, welche sich ähnlich wie die Beizen in der Zeugfärberei mit den Faserelementen vereinigen

und das Zusammenkleben derselben (s. o.) verhindern (eigentlicher Gerbeprocess). Nach vollendeter Gerbung unterwirft man das Leder dann, um ihm eine möglichst grosse Geschmeidigkeit und gleichförmige Dicke zu ertheilen, ferner um der Narbe ein besseres Aussehen zu geben, noch verschiedenen mechanischen Bearbeitungen (Zurichten).

Die Gerbemittel. Diese sind: a) gerbsäurehaltige (Roth- oder Lohgerberei), b) Thonerde und Kochsalz (Weiss- oder Alaungerberei), c) Fette (Sämischgerberei). Auch noch andere Stoffe wie Indig, Calcium-, Blei-, Eisen-, Chrom-, Mangan-, Antimonoxyd, Fettsäuren, Harzsäuren, Pikrinsäure werden von der Haut aufgenommen und bewirken die Gerbung derselben. Der Umstand, dass die Anwendung dieser Stoffe meist mit Uebelständen behaftet ist, schliesst ihre Benutzung für den Betrieb aus. Ueber die neuerdings, wie es scheint, mit Erfolg eingeführte Gerbung mit Eisensalzen s. in Kap. Lohgerberei.

Beurtheilung der Gerbe-Verfahren. Am wirksamsten, durchgreifensten, vollständigsten, echtesten wird in der Lohgerberei gegerbt. Sie erzeugt das dauerhafteste und festeste Leder (namentlich zu Schuhwerk). In der Weissgerberei ist die eigentliche Gerbung einfacher und verhältnissmässig schnell ausgeführt, aber das Erzeugniss ist auch weit weniger echt. Während das lohgare Leder durch Wasser gar nicht verändert wird, verliert das weissgare schon beim blossen Waschen Thonerde und geht durch Kochen mit Wasser wieder in gewöhnliche Haut, nach längerem Kochen in Leim über. Es ist aber ausgezeichnet durch seine schöne weisse Farbe, grosse Weichheit, Geschmeidigkeit und Festigkeit. Das sämisch-, also mit Fett gegerbte Leder ist von den beiden andern durch die Weichheit, wollige Beschaffenheit und die Eigenschaft unterschieden, dass es sich ohne Einbusse waschen lässt.

Ausführung. *Das Vorbereiten* der Haut für die Gerbung besteht im Reinmachen derselben d. h. im Bloslegen des Coriums durch Beseitigung der Verunreinigungen, der Haare bezw. Wolle, der Oberhaut und der Unterhaut. In der Sohlledergerberei folgt dann noch das Schwellen (Treiben) d. h. die Ueberführung der Hautfasern in einen Zustand, in dem sie für die Aufnahme des Gerbemittels besonders empfänglich sind.

Reinmachen. Zur Beseitigung von Schmutz und Blut, auch von Salz (wenn die Haute gesalzen waren) und zum Aufweichen (falls sie getrocknet waren) werden die Haute zunächst

Wasser gebracht, erweicht und sodann mechanisch auf einem alfrunden hölzernen Baume, der mit dem unteren Ende auf der rde ruht, mit dem andern auf einen Bock gestützt ist (Schabeaum) mit dem s. g. Ausstosseisen, einem stumpfen, bogenförmig hwach gekrümmten und mit zwei Griffen versehenen Messer, ausereckt, d. h. mechanisch weich gemacht und zugleich theileise von anhaftenden Fleischtheilen befreit (Ausstossen). Dabei erden ausserdem das in den Poren befindliche Blut und die eröse Flüssigkeiten ausgedrückt und die Haut erfährt eine Dehung. — Zur Beseitigung der Oberhaut und der Haare (Reinachen der Narbenseite) ist zunächst eine Auflockerung erforderch. Die dicken schweren Häute (zu starkem Sohlleder) werden diesem Betrieb einem schwachen Fäulnissprocesse (Schwitzen) nterworfen, die schwächeren Häute und alle Felle zu Ober-, lanu- und sämischgaren Leder behandelt man mit Kalk oder Schwelnatrium oder (namentlich Häute für leichtes Sohlleder) mit Calumhydrosulfid, in Gestalt eines Breies von Kalk und Operment Rhusma) oder von s. g. Gaskalklösung (s. b. Leuchtgas). — Die ekalkte oder geschwitzte Haut wird sorgfältig ausgewaschen nd auf dem Schabebaume mit dem s. g. stumpfen Eisen von laaren und Oberhaut befreit (abgepält, gepöhlt) und heisst dann Blösse". [Beim Enthaaren wirken die angewandten Stoffe (Kalk, lkalien u. s. w.) nicht direkt, sondern sie beschleunigen den Vorang nur insofern, als die Lederhaut grosse Neigung hat jene Stoffe wischen ihre Fasern mechanisch aufzunehmen. Wesentlich ist die Einwirkung des Wassers, durch welches sich die Hornhaut und die chleimschicht der Epidermis zum Theil in leimartige Massen umandeln und in Folge dessen der Zusammenhang mit der Lederhaut ine Lockerung erfährt. In gleicher Weise werden auch die bis in die ederhaut hinabreichenden Haarbälge (welche nichts anderes als ackartig nach unten reichende Theile der Oberhaut sind) in einen ustand theilweiser Auflösung, der eine leichte mechanische Enternung ermöglicht, versetzt. Endlich ist mit dem Vorgange eine Beseitigung der in den Hautgefässen eingeschlossenen Flüssigkeiten nd der grössten Menge des Fettes verbunden.] — Die enthaarten Blössen werden nun von dem anhaftenden Fleisch und Zellewebe befreit (bei Häuten „Scheeren", bei Fellen „Schaben" geannt). Dies geschieht mit dem s. g. Scheermesser oder Schabeisen. Nun folgt das „eigentliche" Reinmachen; die Häute werden urch Bearbeitung mit dem Streicheisen und dem Glattstein auf er Narbenseite bearbeitet, um diese von dem in der Haut befindchen Kalke und stehen gebliebenen feinen Haaren (Grundhaaren) u befreien.

Schwellen. Die schweren Sohlleder werden stets, die leicheren Oberleder nur unter Umständen der Schwellung unterorfen. Der Zweck derselben ist der, die Blösse, welche schlüpfrig nd schlaff ist „wie ein nasses durchgeweichtes Tuch" (Knapp) durch Auftreibung ihrer Faserbündel vermittelst schwachsaurer oder alkaischer Flüssigkeiten elastisch (der Schwarte des gekochten Schweineleisches ähnlich) zu machen. Die Faserbündel erfahren dadurch eine olche Vergrösserung, dass man sie auf der Schnittfläche mit blossem

Auge erkennen kann. Hierdurch wird dem Gerbstoffe das Eindringen in die Faser selbst erleichtert.

Das Schwellen bewirkt (Knapp) wahrscheinlich nicht so sehr eine Auflockerung der Haut, die durch eine solche nur porose werden würde als vielmehr ein Aufquellen der einzelnen Fasern, die sich in Folge dessen dichter aneinanderlegen und so gerade eine Verengung der Zwischenräume zwischen den Fasern (also das Gegentheil von Auflockerung) herbeiführen. Damit sind aber zugleich die einzelnen Fasern leichter durchdringlich für die Gerbstofflösung geworden. Die letztere tritt daher bei geschwellten Hauten tiefer ins Innere der einzelnen Hautfasern, bleibt bei ungeschwellten mehr auf der Oberfläche haften. Geschwellte Blössen liefern dem Gewichte nach mehr Leder als ungeschwellte. Das Schwellen geschieht durch Behandlung mit s. g. Schwellbeizen oder Treibfarben, welche im Betrieb (s. Lohgerberei) erzeugt werden. Ihr wirksamer Bestandtheil sind schwache Sauren, meist Milchsaure.

Gerbung. Die weitere Behandlung, die eigentliche Gerbung der, dem Wesen nach bei allen Gerbeverfahren gleichartig vorbereiteten, „geschwellten Blösse“ ist bei den verschiedenen Methoden eine verschiedene (s. d. folg. Kapitel).

Das Zurichten ist gleichfalls bei den verschiedenen Ledersorten ein verschiedenes (s. d.)

Aufsicht s. die folgenden Kapitel.

Roth- oder Lohgerberei.

Allgemeines. Geschichtliches und Wirthschaftliches. Die Lohgerberei ist in volkswirthschaftlicher Beziehung von grosser Bedeutung, sie nimmt nach dem in derselben laufenden Kapital in allen Kulturstaaten einen hervorragenden Rang ein, in manchen, z. B. in Nordamerika steht sie oben an. — Obwohl entschieden die ersten Produkte, welche auf den Namen Leder Anspruch machen, mit Fett und Gehirn gegerbt wurden, so ist doch gewiss, dass schon die Aegypter die Lohgerberei betrieben, da man Mumien mit Schuhen und Sandalen aus lohgarem Leder gefunden hat. Ueber die fortschreitende Entwicklung im Laufe der Zeit findet man wenig Anhaltspunkte, gewiss ist indess, dass die Gerberei in unserm Jahrhundert die grössten Fortschritte aufzuweisen hat. — Die Rothgerberei ist in allen civilisirten Ländern der Erde verbreitet und beginnt neuester Zeit in manchen Ländern, welche reich an vegetabilischen Gerbstoffen und an Häuten sind, grosse Ausdehnung anzunehmen, so z. B. in Südamerika und Australien. Diese Länder, welche bis vor kurzem nur rohe Häute

exportirten, haben bereits einen bedeutenden, täglich steigenden Export von gegerbtem Leder aufzuweisen.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Lohgares Leder (s. allgem. Th. d. Abschn.) Es wird als das dauerhafteste und festeste Leder besonders zu Schuhwerk, zu schwerer Sattlerarbeit, für Maschinenriemen und vielen anderen technischen Zwecken verwendet. Die dickste, widerstandsfähigste Gattung dient zu Sohlen (Sohlleder), die schwächere zu Oberleder (Schmahl-, Fahlleder).

Nebenerzeugniss. 1) Lohkuchen, Lohkäse, die erschöpfte, zu Stücken von 50 cm Breite, 4—5 cm Dicke, gepresste („verbackene") und getrocknete Lohe; sie dient als Brennstoff. 2) Leim liefernde Abfälle, beim Reinigen der Haut gewonnen, sie gehen in die Leimfabrikation (s. d.). 3) Kuh- und Kälberhaare; dieselben werden für grobe Gewebe (Kotzen, Loden, Filze) verwendet.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Ochsen-, Kuh-, Büffel-, Rosshäute, Kalb- und Schaffelle s. allgem. Th. d. Abschn.

Hülfsrohstoffe. 1) *Gerbsäurehaltige Pflanzentheile* (Rinden, Blätter, Früchte). Die wirksamen Bestandtheile in den gerbstoffhaltigen Stoffen sind die Gerbsäure, Tannin, Digallussäure, $C_6H_2(OH)_3COO.C_6H_2(OH)_2COOH$ (in den Galläpfeln, den chinesischen Galläpfeln, dem Sumach) und namentlich die dieser ähnliche, aber noch schlecht untersuchte Eichenrindengerbsäure (in der Eichenrinde), ferner Catechugerbsäure (im Catechu), Moringerbsäure (im Gelbholz). Diese Körper besitzen sämmtlich die Eigenschaft, mit dem Leime eine in Wasser unlösliche Verbindung einzugehen und das Bindegewebe der thierischen Haut in Leder umzuwandeln.

Am gerbsäurereichsten sind die Galläpfel (durch den Stich der Gallwespe veranlasste Eichenblattauswüchse), die europäischen enthalten nur 15—20 Proc., die orientalischen bis zu 60 Proc.; sie sind durch den Sumach mehr und mehr verdrängt. Eine Abart der Galläpfel sind die Knoppern, sie entstehen durch Insektenstiche am Eichelkelch (von Q. cerris), enthalten bis 40 Proc. Gerbsäure und werden besonders aus Ungarn und Serbien eingeführt. Die in Griechenland von der Ziegenbarteiche (Quercus aegylops) gewonnenen natürlichen oder orientalischen Knoppern, auch Ackerdoppen oder Valonea genannt, sind die natürlichen Fruchtbecher dieser Eiche, sie enthalten bis zu 35 Proc. Gerbsäure. Die chinesischen Galläpfel entstehen (wie die deutschen an Eichbäumen) an dem in China wachsenden Sumach. Sie zeichnen sich durch hohen Gehalt an wirksamen Gerbsäuren aus (nach Stein und Bley etwa 69 Proc.)

Alle diese Gerbstoffe haben aber eine verschwinde Bedeutung gegenüber der in grösstem Umfange benut zerkleinerten Rinde (Lohe*) der Eiche, Quercus ro und pedunculata. Die Bedeutung der Eichenrinde l nicht so sehr darin, dass sie sehr reich an Gerbsäure (7—15 Proc.), als dass sie eine sehr wirksame und Gerben geeignete Gerbsäure enthält; ferner dass die Eiche verbreitet ist und daher ihre Rinde (man gewinnt dies als Nebenprodukt) gegenüber den andern Materialien w Transportkosten erfordert.**) Der Gerbstoff ist in grösster M in der mittleren Prosenchymschicht der Rinde enthalten, die aussen von der zur Borke werdenden Epidermis, nach innen von Stärke und andere Stoffe führenden Parenchymzellenschicht beg wird. Am reichsten an Gerbstoff ist die auf der Oberfläche und silberglänzend erscheinende Rinde von 15–20jährigen Ba (Spiegelborke, Glanzrinde). — Man schält die Eichen im Alter 18–30 Jahren und zwar während des stärksten Saftflusses, also Mai, nicht nur weil dann der Gerbsäuregehalt am höchsten ist, son weil sich auch dann die Rinde am leichtesten vom Holze ablösen l

Neben der Eichenrinde findet auch die Rinde von Fich (7–16 Proc. Gerbsäure), von Erlen und Weiden (8–16 Proc.), Birken (8—10), von einigen australischen Mimoseen wie A decurrens (25—35), die Manglerinde von Rhizophora mangle (26 — nebst noch einigen anderen ausländischen gerbstoffreichen Rin Verwendung. — Für Amerika hat die grösste Bedeutung die H locktannenrinde.

Nächst den Rinden besitzt die grösste Bedeutung der Sum oder Schmack (12–17 Proc. Gerbsäure), ein grünes oder g Pulver von den getrockneten und gemahlenen Blättern, Zweige Blüthenstielen der am mittelländischen Meere, in Syrien, Si Algerien sowie auch in Amerika wachsenden Sumachstände coriaria und typhina). Der Sumach dient namentlich zum G der hellen und zu färbenden Ledersorten. Am geschätztest der sicilianische (Alcamo), weniger werthvoll der spanische, giesische, italienische und französische (Redul). Die grösste des venetianischen Sumachs von Rhus cotinus wird in Ung in der Türkei zum Gerben gebraucht. — In Tyrol gerbt m den Blättern von Vaccinium myrtillus (dort Rausch genann gen-, Schaf- und leichte Kalbfelle.

Dividivi oder Libidibi (die Angaben über den G gehalt schwanken zwischen 19 und 49 Proc.) sind flach lange, S-förmig gebogene, etwas rauhe, braunrothe Sch werden von einem in Caraccas und Maracaibo und auf Inseln der Antillen wachsenden Baume, Caesalpinia coriar

*) „Lohe" hat dieselbe Wurzel wie Lauge und bedeu wohl ursprünglich den wässrigen Auszug der Lohe.

**) Die Frachtvergünstigung, welche Eichenrinde gen durch ihren geringen Gerbstoffgehalt theilweise aufgehob

nen. Sie waren früher sehr theuer und wurden nur selten verwandt; man gebraucht sie gegenwärtig (ihrer Billigkeit wegen) besonders in England häufig.

Terra japonica, Catechu oder Cachou sind (zum Theil in der Sonne) eingedickte Extrakte aus dem Kernholz von Acacia catechu, welches man in Ostindien und Bengalen, auf Ceylon, an der Küste Coromandel, in Hinterindien, in Pegu gewinnt. Das *Bombay-Catechu* kommt (Wagner) in ungleich grossen und unregelmassigen, meist quadratischen, unten glatten und oben schwach gewölbten Stucken, die mit Blattern einer Palmenart durchzogen sind, im Handel vor. Auf dem Bruche erscheint es fettglanzend von lederbrauner bis schwarzbrauner Farbe, aussen sind die Stücke matt und leicht zerreiblich. Das *bengalische Catechu* wird nicht, wie fruher behauptet wurde, aus den Nussen von Areca Catechu dargestellt, sondern gleichfalls aus dem Holze von Acacia Catechu; es kommt in grossen unregelmassigen, kuchenförmigen Brocken, die äusserlich gleichmassig braun sind und inwendig hellere und dunklere Schichten zeigen, dabei ziemlich schwer und fest sind, im Handel vor. Der dem Catechu ahnliche Gambir ist ein auf Sumatra, Singapore und besonders auf der Insel Bintang (bei Singapore) und auf Malacca aus den Blattern und dünnen Zweigen der Uncaria Gambir bereitetes gerbstoffreicheres, aber dunkleres Extrakt, das in kleinen, würfelförmigen, trocknen, leichten, zerreiblichen Stucken von erdigem Bruche und zimmetbrauner Farbe in den Handel kommt. Die Catechusorten enthalten 40—50 Proc. Catechugerbsaure $C_{15}H_{14}O_6$, ausserdem Catechusaure $C_{18}H_{14}O_6$. Catechu wird fur leichtere Ledersorten verwandt, meist benutzt man ihrer hellen Farbe wegen die Terra japonica.

Das Kino ist der eingetrocknete Saft verschiedener Pflanzen; das afrikanische Kino stammt von Pterocarpus erinaceus, das ostindische von Pterocarpus Marsupium und von Butea frondosa, das westindische von Coccoloba uvifera, das neuholländische von Eucalyptus resinifera. Das Pterocarpus-Kino (Amboina-Kino) wird auf der Malabarküste dargestellt, das Butea-Kino in Vorderindien (Bengal), das Eucalyptus-Kino in Australien aus mehreren Eucalyptusarten. Es bildet gewöhnlich kleine, eckige, scharfkantige, sprode, zu einem braunrothen Pulver zerreibliche, glanzend-schwarze Stücke, die stark zusammenziehend, hintennach süsslich schmecken und sich in siedendem Wasser und in Alkohol fast vollstandig zu einer blutrothen Flussigkeit auflosen. Es enthält 30—40 Proc. einer Kinogerbsaure und kleine Mengen von Brenzcatechin und wird als Gerbematerial wenig benutzt.

[Früher wurden auch die Blatter der Haide (Calluna vulgaris), und des Schwarzdorns (prunus spinosa), die Artischocken (Cynara scolymus) und manche andere Stoffe zum Gerben benutzt.]

2) *Fett, Thran*, namentlich in Form des in der Sämischgerberei gewonnenen Dégras (s. d.).

Fabrikation. Uebersicht. Die Lohgerberei zerfällt wie alle Gerbeverfahren (s. allgem. Th. d. Abschn.) in 1) die vorbereitenden Arbeiten, 2) die eigentliche Gerbung, 3) das Zurichten.

1) *Vorbereitenden Arbeiten.* a) Reinmachen. Bei diesem bezweckt das Einweichen hier auch zugleich die Beseitigung der anhaftenden Blut- und Fleischtheile sowie (aus den gesalzenen Häuten) die Entfernung des Salzes. Die Lockerung der Zellsubstanz zur Loslösung der Haare geschieht bei den starken, zu Sohlleder und Wildleder bestimmten Häuten durch einen schwachen Fäulnissprocess (Schwitzen), wodurch das Corium etwas weich und schleimig wird, so dass die Haare aus den Bälgen heraus gezogen werden können; bei den schwächeren, zu Oberleder bestimmten Häuten nimmt man die Lockerung der Zellsubstanz durch Behandlung mit Kalk, welcher zugleich verseifend wirkt, vor (Kälken). Man wendet das Kälken überhaupt bei denjenigen Ledersorten an, welche nicht so fest und steif wie das Sohlleder, sondern weicher und schmeidiger werden sollen, weil der Kalk gewisse Substanzen der Haut auflöst. Statt des Kalkes wird auch wohl ein „Aescher" von Holzasche und Kalk (Kalt), oder Gaskalk, der als wirksame Bestandtheile besonders Calciumhydrosulfid und Calciumcyanid enthalt, angewandt. Bei Fellen, welche mit Wolle bedeckt sind, wird ein Brei von Rhusma (9 Th. Kalk auf 1 Th. Operment) auf die Haut getragen, auch in diesem ist wesentlich Calciumhydrosulfid wirksam. — Statt des Kalkens hat man in neuerer Zeit das von Eitner angegebene Verfahren der Enthaarung mittelst Schwefelnatrium in vielen und zwar den grossen Lederfabriken eingeführt. Dasselbe besteht darin, die Haute und Felle mit einem Brei von Kalk- und Schwefelnatriumlösung zu behandeln, worauf dieselben binnen wenigen Stunden für das Enthaaren reif sind; hierbei werden alle Theile der Haut sehr geschont, was beim Kälken oder Schwitzen der Haute nicht der Fall ist.

Die so vorbereiteten Häute werden enthaart (abgepält, gepühlt) darauf wieder gewässert und in ähnlicher Weise auf der Fleischseite von den noch anhaftenden Fleischtheilen befreit.

b) Schwellung. Diese nimmt man blos bei Sohlleder vor, da die Leder dadurch fest und steif werden. Man verwendet zum Schwellen saure Flüssigkeiten, meist milchsäurehaltige, welche entweder durch eine s. g. saure Gährung aus Gerstenschrot und Kleie erzeugt (weisse Beize) oder in Gestalt von sauer gewordener Lohbruhe (rothe Beize) benutzt wird. Erstere wendet man für die geschwitzten Sohlleder (Pfundleder *)), letztere für die gewöhnlichen Sohlleder an. Oberleder werden sofort in Lohbrühen, die wenig oder keine Saure enthalten, „angefarbt".

*) In Oesterreich so genannt, die gekalkten Sohlleder heissen Terzen.

2) *Die eigentliche Gerbung* geschieht entweder a) durch unmittelbare Berührung der geschwellten Blössen mit zerkleinerter Eichenrinde, der Lohe (saure Gerbung, Gerben durch Versetzen, Versetzen in Gruben), oder b) durch systematische Behandlung der Blössen mit Lohbrühe (süsse Gerbung, Gerben in der Farbe, Schnellgerberei). — Das erstere, älteste Verfahren (a) wird in den meisten europäischen Ländern, England ausgenommen, zur Erzeugung der Sohlleder benutzt; wegen der langen Dauer des Processes (starkes Sohlleder beansprucht 3 Jahre) erfordert es aber ein sehr grosses Betriebscapital. Das andere (b) benutzt man zu leichtem Leder, aus Kuh-, Kalb-, Ross- und Rindhäuten, Schaf- und Ziegenfellen, zur Darstellung des Schuhwerks, des Sattler- und Riemer-Leders. — Will man dickes Sohlleder schneller erzeugen, so werden häufig beide Methoden nach einander angewandt. Man behandelt die Häute zuerst mit sauren Lohbrühen und schichtet sie dann in Gruben (s. u.) mit frischer Lohe und „süssen" Extracten, in denen sie bis zur Gare liegen bleiben. — Die Haut nimmt beim eigentlichen Gerben an Gewicht zu, so zwar, dass eine Haut, welche nach dem Abziehen vom Thiere 50 kg, dann, nachdem sie von Haaren und der Unterhaut gereinigt und getrocknet worden ist, 33 kg gewogen hat, vollständig gegerbt 24—25 kg Leder liefert.

Schnellgerbeverfahren.*) Um eine Verkürzung der Dauer des Gerbeprocesses zu erreichen, sind viele Vorschläge gemacht, welche jedoch, da die damit erhaltenen Leder den nach dem älteren Verfahren gegerbten meist nachstehen, keinen allgemeinen Eingang gefunden haben. Diese zahlreichen und mannigfachen Mittel zur Beschleunigung des Betriebs suchen das Eindringen der Brühe in die Häute zu erleichtern und zwar entweder durch mechanische Bewegung der Häute oder der Brühe (mittelst Pumpen) oder durch Anwendung von mechanischem oder hydrostatischem Drucke, oder durch Erzeugung eines luftverdünnten Raumes, oder durch Erhöhung der Temperatur beim Gerben. — Das in Amerika und England benutzte Gerbeverfahren, bei welchem die Häute in Lohe leicht „versetzt", dann aber statt mit Wasser und schwachen Gerbstoffbrühen mit concentrirten Gerbstoffbrühen „abgetraukt" werden, liefert in verhältnissmässig kurzer Zeit (6—8 Monaten) gute und brauchbare Leder. — Das in neuerer Zeit von Knapp in Vorschlag gebrachte Ger-

*) Nicht zu verwechseln mit der süssen Gerbung, die auch mitunter Schnellgerbung genannt wird.

ben mit Eisensalzen an Stelle von Lohe ist S. 630 beschrieben.

Färbung des Leders. Die Farbe des Leders ist bedingt durch die des Gerbstoffes. Eichenlohe*) giebt die bekannte braungelbe Lederfarbe; sie fällt dunkler aus mit alter, heller mit junger Eichenrinde. Eine schmutzig grüngelblichgraue Farbe liefern die Knoppern; die Lohe der Nadelhölzer steht etwa in der Mitte zwischen diesen und Weidenlohe, dem Sumach und namentlich dem Dividivi und den Gallapfeln, welche durch die schönen, bald mehr fahlen bald mehr nankingfarbigen sehr lichten Töne ausgezeichnet sind. Reine Gallapfelgerbsäure liefert sogar fast weisses Leder. Die Gerbung mit Catechu ist niemals hell, und geht immer ins Orange, die mit Ellerurinde ist viel dunkler. — Zur Ertheilung heller Farben entfernt man zunächst die mit der Haut nicht verbundenen Mengen des Gerbemittels durch Behandlung mit Wasser, gerbt dann 3 Tage mit Sumachbrühe, taucht darauf ganz kurze Zeit in verdünnte Schwefelsäure und spült (englisches Geschirrleder). — Das Schwarzfärben (Schwärzen) des Oberleders geschieht durch „Eisenbrühe" (Eisenschwärze) (Ferriacetat oder -sulfat mit oder ohne Blauholzabsud), welche auf der Narbenseite mittelst einer Bürste aufgetragen wird.

3) *Zurichten.* Hierbei wird das Leder vor der weiteren mechanischen Behandlung häufig mit Talg, Thran oder der s. g. Lederschmiere (Dégras), die man als Abfall bei der Sämischgerberei gewinnt, eingefettet. Da dieses Fett beim nachherigen Trocknen vollständig von den Fasern aufgenommen wird, so handelt es sich hierbei wohl um einen zweiten und zwar Sämischgerbeprocess. — Die Sohlleder erfahren vielfach noch einer Appretur, welche durch Hämmern, Walzen Rollen und Stossen ertheilt wird.

Ausbeute: 100 Th. rohe, grüne Haut bedürfen 200—350 Th. Lohe und liefern 50 Th. gegerbtes Leder. — 100 Th. rohe, lufttrockne Haut beanspruchen 400—600 Th. Lohe und geben 110—112 Th. fertiges Leder.

Ausführung. *Vorbereitung.* Die Eichenrinde (Lohe) wird, falls sie alt ist, zunächst durch Handarbeit „geputzt" d. h. mit einem besonderen Messer von der Borkenschicht befreit und daran durch Handarbeit oder mittelst Maschine (wie Hackerling) „geschnitten." Junge Rinde putzt man nicht. Es folgt alsdann ein Vermahlen zwischen Mühlsteinen oder in einer der Kaffeemühle nachgebildeten Maschine.

a) Reinmachen der Haut. An der Fleischseite. Hierbei nimmt man das Einweichen am liebsten in fliessendem, weichem Wasser vor, ist solches nicht vorhanden, in grossen Gruben oder Bottichen (Weichkufen), in denen man die Häute locker geschichtet in

---

*) Knapp. Lehrbuch der chem. Technologie, II. Aufl. Braunschweig

Wasser, welches häufig erneuert wird, liegen lässt. Da bei Sommertemperatur schon nach 2 bis 3 Tagen ein Fäulnissprocess eintritt, der die Haut zersetzt, so darf nur kurze Zeit eingeweicht werden. Bei Mangel an Wasser kann man durch Zusatz von Carbolsäure ($\frac{1}{2}$—1 kg auf 1 cbm Wasser) der Fäulniss vorbeugen. Um die Erweichung der Häute gleichmässig zu machen und zu beschleunigen werden dieselben (meist) einmal täglich herausgenommen, ausgewaschen und nach dem Abtropfen wieder hineingelegt. Vielfach walkt man die Häute beim jedesmaligen Herausnehmen. Dieses geschieht in grösseren Gerbereien durch die Kurbelwalke, in kleineren durch Treten mit den Füssen oder durch hölzerne Stampfen.

Reinmachen der Narbenseite. Das Schwitzen geschieht in der Weise, dass man die, mit der Fleischseite nach innen zusammengeschlagenen Häute dicht übereinander in Kasten, Kammern (Schwitzkasten) legt, früher wurden sie in Haufen mit Stalldünger überdeckt. Es tritt dann bald (am Ammoniak-Geruch bemerklich) der Fäulnissvorgang ein. — Nach einer in grösseren Gerbereien gebräuchlichen Methode von Dellut setzt man die in den Kammern aufgestapelten Häute der Einwirkung von 20—27° C. warmen Wasserdampf aus (zu heisser Dampf würde bei seiner Condensation leicht Gallertbildung der Häute veranlassen); der Process ist nach 24 Stunden beendet. — In Amerika ist vielfach ein Verfahren, welches in der Einwirkung feuchter Luft, bei 8—12° R. auf die in gut ventilirten Localen aufgehängten Häute besteht, in Gebrauch; man lässt einen Strahl feinen Regens von der Decke des Locals an den Wänden herabrieseln. Der Vorgang ist in 3—5 Tagen beendigt. — — Das Kalken (oder Kälken) geschieht durch Einweichen der Häute in Kalkmilch in gemauerten, gut cementirten Gruben*) (Kalkgruben oder Aescher). Zum planmässigen Betriebe sind mehrere Gruben mit Kalkmilch von verschiedener Concentration vorhanden; diese müssen die Häute vom schwächsten Aescher anfangend nach einander durchwandern. Sobald sich die Haare nur noch mit geringem Widerstande ablösen lassen (nach 6—8 Tagen), nimmt man die Häute mit der „Aescherzange" heraus und entfernt den Kalk soviel wie möglich durch Waschen mit Wasser. Der dann etwa noch in den Poren befindliche Kalk, welcher beim Gerben das Leder brüchig machen würde, wird jetzt erst nach beendigter Zurichtung der Blösse durch Ausstreichen (s. u.) oder im Schwellbade durch eine Säure entfernt. — Früher wurde das Kalken oft durch eine Einwirkung verdünnter Säuren ersetzt. Man verwandte einen dünnen Brei von Gerstenschrot oder Weizenkleie mit Sauerteig und warmen Wasser (Milchsäure), dabei wirkte wie beim „Schwitzen" die die Gährung begleitende Fäulniss. [Jetzt enthaaren nur noch die Tartaren mit saurer Milch.] — Die gekalkten oder geschwitzten Häute werden nach sorgfältigem Auswaschen auf dem „Baume" mit dem stumpfen Schabemesser von

*) In neuerer Zeit verwendet man sinnreich construirte Gerüste, an denen die Häute (50—100) in die Gruben eingehängt werden und die ein Arbeiter von Zeit zu Zeit dreht. Sie machen das öftere Herausnehmen überflüssig.

[redacted]

Oberhaut und Haaren befreit (abgepalt, abgepohlt), die dabei noch stehen bleibenden Haare putzt man mit einem gewöhnlichen grossen Messer ab; darauf werden die Häute wieder gewässert und vermittelst eines grossen, graden, scharfen Messers, welches an beiden Seiten mit Handhaben versehen ist, dem „Scheer-" oder „Streicheisen" auf der Fleischseite sorgfältig vom Fleische und den stehengebliebenen Haaren gereinigt. — Zur Entfernung des in der Haut zurückgebliebenen Kalkes glättet man sie auf dem Schabebaume durch wiederholtes Ueberstreichen der Narbenseite mit dem „Glattstein," einem 2—3 cm dicken, mit Handhaben versehenem Sandstein. — Die vorbereitete Blösse beträgt dem Gewicht nach etwa ¾ von der der Haut.

Schwellung. Die weisse Schwellbeize besteht für 200 kg trockner Haut aus 100 kg Gerstenschrot, 5—6 kg Sauerteig und Wasser; sie wird auf 25° C. erwärmt. Nach täglich wiederholtem „Aufschlagen" (abtropfen lassen) und „Einsetzen" ist die Blösse in einigen Tagen genügend aufgetrieben. — Bei der rothen Schwellbeize (Sauerbeize) werden 8—10 gereinigte Häute mit der Fleischseite nach oben zunächst in sehr verdünnte saure Lohbrühe gelegt, nach einem Tage bringt man sie darauf in concentrirtere Brühen u. s. fort, bis sie den gewünschten Grad der Schwellung erlangt haben (die Haut erscheint dann durchscheinend und gelblich); sie werden täglich herausgenommen (aufgeschlagen) und einige Stunden lang abtropfen gelassen, nach einigen Tagen sind sie zur eigentlichen Gerbung fertig.

2) *Die Gerbung.* a) Die saure Gerbung geschieht in den etwa 3 m tiefen, ausgemauerten oder mit Holz ausgekleideten „Loh"- oder „Versetzgraben". Man bedeckt den Boden mit einer 8 cm dicken Lage erschöpfter Eichenrinde (Lohe), legt hierauf eine dünnere Schicht frischer, zerschnittener, zerstampfter oder gemahlener Lohe und breitet über diese eine Haut aus, auf die Haut kommt wieder eine Lage frischer Lohe. Indem so abwechselnd Haut und frische Lohe geschichtet werden, füllt man die Grube (sie fasst 50—80 Häute) und bedeckt sie schliesslich mit einer dicken Schicht gebrauchter Lohe (Hut). Darauf wird die Grube mit Wasser oder Sauerbrühe gefüllt (abgetränkt), mit Brettern verschlossen und 2—8 Monate der Ruhe überlassen. Innerhalb dieser Zeit ist der Gerbstoff aus der Rinde ausgezogen und hat sich in die Poren der Haut abgelagert. [In Folge eintretender Gährung der Extraktivstoffe der Rinde wird die Brühe bei der langsamen Auslaugung sauer, daher der Name.] Da die Häute nach dieser Behandlung (erster Satz) noch nicht in Leder übergeführt sind, so entleert man nach der angegebenen Zeit die Grube, entfernt die erschöpfte Lohe, und versetzt die Häute, und zwar um die obern am wenigsten garen jetzt der stärksten Lauge auszusetzen, in umgekehrter Reihenfolge mit frischer Lohe (zweiter Satz). Dieses Verfahren wird 3—5 mal (III., IV., V. Satz) wiederholt, bis die Häute vollkommen gar sind. — Während der Gerbung beschreibt das Wasser einen unausgesetzten Kreislauf von der Lohe (die es auszieht) nach der Haut (an welche es den Gerbstoff überträgt), wieder zurück nach der Lohe und so fort. Die bewegende Kraft entstammt dem Dichtigkeitsunterschiede des mit Gerbstoff gesättigten und des davon (durch

die aufnehmende Haut) befreiten Wassers. Dieser Dichtigkeitsunterschied ist sehr gering, eben darum verläuft der Vorgang so langsam.

b) Süsse Gerbung. Man stellt die Lohbrühe durch planmässiges Ausziehen der Lohe von Eichen- und Weidenrinde oder von Sumach mit kaltem und warmem Wasser in einem Systeme von meist 6, mit Siebboden und Siebdeckeln versehenen Auslaugebottichen (Bd. I, 12) dar; bei Dividivi ist, um eine starke Färbung der Brühe zu vermeiden, möglichst für Luftabschluss zu sorgen, Catechu und Kino werden in kaltem Wasser gelöst. — Die so gewonnenen Brühen (von verschiedener Concentration) bringt man in ausgemauerte oder hölzerne Gruben, alsdann werden die Häute in die Gruben geschafft und zwar so, dass sie zunächst wenige Tage hindurch der Einwirkung der dünnsten Brühe ausgesetzt sind; dabei werden sie öfters herausgenommen und abtropfen gelassen. Hier findet erst eine nur schwache Gerbung statt, es wird „Farbe gegeben". Die Häute gelangen nun in immer stärkere Brühen, bis sie vollständig gar sind. Würde man sofort auf die Haut starke Brühe wirken lassen, so würde man nur ein oberflächlich gegerbtes Leder gewinnen. Bei der süssen Gerbung geht die Schwellung und der Anfang der eigentlichen Gerbung in einander über; das letzte Schwellbad (letzte Farbe) bildet die erste Gerbebrühe.

3) *Das Zurichten.* Das gare Leder wird zunächst durch Waschen von der anhaftenden Lohe befreit und langsam getrocknet. Letzteres geschieht im Sommer durch Aufhängen in gut gelüfteten Räumen, in denen das Leder vor Sonnenstrahlen und Regen geschützt ist, im Winter bringt man es in (am besten durch warme Luft) geheizte Räume. Soll das Leder eingefettet werden, so schmiert man die noch feuchten Häute ein und hängt sie in geheizte Räume. Dabei verschwindet das Fett vollständig für das Auge. — Die weitere Behandlung ist beim Sohlleder einfacher als bei den übrigen Sorten, da es bei ersterem nur auf grosse Dichtigkeit ankommt. Man ertheilt ihm diese in kleineren Gerbereien durch längeres Klopfen des noch feuchten Leders auf glatten Tischen mit kupfernen oder messingenen Hämmern (eiserne beeinträchtigen die Farbe). In grösseren Fabriken werden dazu kupferne Walzen oder, in neuerer Zeit, Stempel, s. g. Dampfhämmer benutzt. — Die rohlohgaren Leder und Felle, welche man zu Schuhwerk, Riemen- und Sattlerarbeiten verwenden will, werden zuerst auf dem dem Schabebock ähnlichen „Falzbock" mit dem zweischneidigen „Falzmesser" gefalzt, d. h. es werden auf der Fleischseite die dickeren Stellen, die rauhen Fasern und Kanten fortgeschnitten. Denselben Zweck verfolgt das Schlichten,*) das auf einem Rahmen ausgespannte, zur bessern Bezeichnung der fortzunehmenden Stellen mit Kreide bestrichene, Leder wird auf der Fleischseite mit einer eisernen, verstählten, etwas concaven und scharf geschliffenen Scheibe (18—20 cm Durchmesser), die in der Mitte mit einem

*) Statt des Schlichtens werden die Häute und Felle auch vielfach blanchirt, d. h. mit einer etwa 6 Zoll langen Stahlklinge, welche eine im rechten Winkel umgelegte Schneide hat (Blanchireisen), behandelt.

mit Leder eingefassten Loch zum Hineinstecken der Hand versehen ist (Schlichtmond), behandelt. Um nun dem Leder ein gleichmässiges gefälliges Aussehen und die erforderliche Geschmeidigkeit zu geben, ferner seine Narben zu heben, behandelt man es dann mit einem gekerbten Holze (**Krispelholz**). Dieses ist aus harten Holze gefertigt, ungefähr 30 cm lang und 10–12 cm breit, auf der oberen Seite flach und eben, aber unten der Länge nach gewolbt, sodass es in der Mitte am dicksten ist. Die untere Seite besitzt der Quere nach parallele Kerben. Oben ist ein Lederriemen zum Durchstecken der Hand befestigt (v. Wagner). Das auf einer Tafel befestigte und ausgebreitete Leder wird an einer Ecke umgebogen und hierüber das angefeuchtete Krispelholz hin und herbewegt. Dabei werden die beim Trocknen zusammengeklebten Fasern der Narbe von einander getrennt, so dass sie in ihrer natürlichen Lage hervortreten. Der Vorgang beim Krispeln ist (nach v. Wagner) derselbe, als wenn man bei einem trockenen Stuck Leder, dessen Narbenseite oben liegt, eine Ecke desselben über die Narbenseite aufschlagt, die flache Hand uber die Falte legt und mit der Hand die Falte hin- und herrollt, wodurch sich die Narbe hebt. Das Leder wird auf beiden Seiten gekrispelt. – Durch eine gleichartige Behandlung mit einem, statt mit Kerben versehenen, mit Korkholz belegten Holze, „dem **Pantoffel**", erhöht man den Glanz der Narbe des Leders und giebt der Fleischseite ein sammetartiges Aussehen. Leder, welche keine Narbe besitzen sollen (zu Krempeln und Cylinder), werden „**poncirt**" oder „**gebimst**", d. h. nach dem Falzen benetzt, mit einem Messer glatt gestrichen und auf beiden Seiten mit Bimstein abgerieben. Wünscht man sehr glattes Leder zu erzielen, so behandelt man es mit dem „**Ausstreicher**". Die Streichklinge dieses Instrumentes ist aus Glas, für feinere Leder aus Horn gefertigt und auf ihrer Schneidefläche meistens abgerundet. Sie wird senkrecht auf die Mitte des auf einer Tafel liegenden Leders aufgesetzt und nach dem Rande hin bewegt. Einigen ähnlichen Handhabungen, besonders mit ebenen, gekerbten Platten (**Plattstosskugel**), gläsernen Kugeln oder Cylindern (**Blankstosskugeln**) wird namentlich das für Sattlerarbeiten erzeugte Leder unterworfen.

Um dünnere Leder zu erhalten, werden die häufig noch nicht vollkommen ausgegerbten Häute durch Maschinen **gespalten**. Solche Spaltungsstücke grösserer Häute nehmen im allgemeinen den Lack besser auf als die Narben dünner Felle.

Das Knapp'sche Verfahren der Gerbung mit Eisensalzen beschreibt Eitner*) folgendermassen: Die bisher übliche Methode des Reinmachens der Häute ist beibehalten, indessen sind die Gerbung, wie die Zurichtung wesentlich verändert. Das Garmachen erfolgt mit dem auf folgende Weise präparirten Eisensalze. Man setzt zu einer kochenden Lösung von Eisenvitriol so viel Salpetersäure, als zur vollständigen Oxydation des Salzes erforderlich ist. Ist die Gasentwicklung vorüber, so fügt man umgekehrt zu der, das Eisen nun als Oxyd enthaltenden Lösung, wieder

*) Zeitschrift f. das chem. Grossgewerbe II, 69.2.

Eisenvitriol bis das abermals auftretende Aufbrausen aufgehört hat. Die Lösung hat nun eine gelbrothe Farbe und eine mehr oder weniger syrupartige Beschaffenheit. Sie hinterlässt langsam verdunstend das trockne Eisenoxydsalz als einen klaren durchsichtigen tief rothgelben, ins Orange spielenden Firniss. In diesem Zustande besitzt das Eisenoxydsalz wesentlich verschiedene Eigenschaften von dem nach gewöhnlicher Methode dargestellten, im Handel vorkommenden Präparate. Das letztere giebt keine syrupartige Lösung, ist von gelblich-brauner Farbe und zersetzt sich in concentrirter wässriger Lösung beim Kochen, während das nach oben beschriebener Methode dargestellte Präparat sich selbst als Lösung von 30—40° B. unzersetzt kochen lässt. Das Knapp'sche Salz wird von der thierischen Haut bedeutend reichlicher aufgenommen. — Zum Behufe des Garmachens werden die Blössen in die kalt gewordene und passend concentrirte Lösung des Salzes eingehängt. Je nach der Stärke der Haut ist die Gare in 2—4 Tagen erreicht, bewegen der Häute und alle damit verbundene Zwischenarbeit fällt weg. Nach diesem Gerben wird die Haut mit Fetten in gelöster Form und mit s. g. Eisenseife behandelt. Mit den gelösten Fetten wird das Leder, nachdem es auf den passenden Trockengrad gebracht, getränkt. Das Einschmieren mit der Hand fällt gänzlich fort, ebenso das Aushängen der Häute in der Trockenstube, das Walken in der Trommel und das Abstossen des Fettes; zu den Fettlösungen eignen sich auch Stearin und Paraffin. Die Eisenseife wird durch Fällen von Seifenlösung mit dem Knapp'schen Salz hergestellt. Sie wird in einem hierzu eigens construirten Walkfasse in die Haut hineingearbeitet.

Aufsicht. Die Güte des **Gerbmittels** ermittelt der Gerber häufig in roher Weise nach Geschmack, Aussehen, Bruch u. s. w. (s. „Rohstoff") oder er bestimmt das spec. Gewicht eines wässrigen Auszuges mit dem Aräometer (Lohmesser). Je höher das spec. Gewicht des Auszuges ist, für um so werthvoller hält er das Gerbemittel (?). — Die genaueren Gerbstoffbestimmungsmethoden entsprechen den Anforderungen nicht genügend; sie beruhen entweder darauf, dass die Gerbsäure durch eine titrirte Chamäleonlösung zerstört (Löwenthal) [brauchbar], oder mittelst einer titrirten Leimlösung (Fehling) oder durch eine thierische Haut, oder durch Kupfer- oder Eisenacetatlösung niedergeschlagen wird. Beim Fällen mit thierischer Haut wird diese vor und nach der Fällung gewogen (Davy), oder man ermittelt das spec. Gewicht der Gerbstofflösung vor und nach der Fällung mittelst Aräometer (Hammer). Die (beste) Löwenthal'sche, von Neubauer verbesserte Methode gründet sich darauf, dass in einer Lösung, welche in sehr verdünntem Zustande Gerbsäure und Indigcarmin enthält, beide Bestandtheile durch Kaliumbimanganat zerstört werden, so dass das leicht erkennbare Verschwinden der Farbe

des Indigs auch die Zersetzung der Gerbsäure anzeigt. —
Gare des **Leders** ist nach Knapp*) am besten beim D
schneiden zu erkennen. Der Schnitt muss gleichmässig von
und Beschaffenheit sein, die Faserstructur der Haut deutlich zeig
beim Schaben mit dem Messer kaum leicht faserig, schwach wollig w
sondern fast glatt bleiben. Bei jedem Leder sind auf dem Schnitt
deutlich verschiedene Schichten zu erkennen, eine von dichtere
weisse (die Narbe), welche dem corpus papillare, und eine von meh
faserigem Gewebe, die dem eigentlichen Corium entspricht (
Beide Schichten sind indessen stets faserig und beim Reiben
Ist jedoch der Schnitt von weissen oder dunklen hornartigen, d
und durchscheinenden Streifen durchzogen, oder wie man dies
„spiessig", so beweist dies eine unvollständige Gerbung, denn
Streifen rühren von Hautschichten her, welche noch wenig od
keinen Gerbstoff aufgenommen haben. Spiessige, ungare Leder sind
oder weniger steif und beim Biegen knitterig wie Pappe oder
Gare Leder von guter Gerbung müssen sich biegen und falten
ohne dass die Narbe reisst, sie dürfen nicht „narbenbrü
sein. Bei Sohlleder ist dies, wegen der bedeutenden Dicke,
so streng zu nehmen wie bei Schmalleder. Fahrlässigkeit
Reinmachen der Haut hat häufig Beschädigung der Narbe zur
so dass diese stellenweise fehlt, oder blasenartig abgelöst un
hoben erscheint. Gutes Leder darf endlich nie mürbe sein, so
muss, selbst von dünnen Häuten und, wenn man vorher
Einschnitt macht, dem Zerreissen kräftig widerstehen.

Anhang.

Juchten. Allgemeines. Der in mancher Beziehung de
wöhnlichen lohgaren Leder in seinen Eigenschaften (s. Erz
ähnliche „Juchten" wurde lange Zeit nach dem geheim geh
Verfahren) allein in Russland fabricirt, jetzt wird er in viel
Beschaffenheit als der russische auch anderwärts erzeugt.

Erzeugniss. Juchten oder Juften [der Name r
dem russischen „Juft" (Plur: „Jufti", deutsch ein Paar)
muthlich weil die Felle (früher?) beim Zurichten (s. u.) p
zusammen genäht werden]. Das Leder ist dunkelschw
(mitunter jedoch auch schwarz) gefärbt und besitzt den be
eigenthümlichen von Birkentheer herrührenden Geruch
sich mit der Zeit verliert) und wird (vermuthlich dieser
Insecten verschont. Der Juchten dient in seinen zahlre
schiedenen Sorten zu Schuhmacher- und Sattlerarbeit
neuerer Zeit vielfach zu Galanteriewaaren.

Rohstoff. *Häute*: Ross- und Rindhäute, Kalb-,
Ziegenfelle, meist Kuhhäute. *Gerbstoff*: Weiden
ten durch Birkenrinde ersetzt). Zum *Vorbereiten* und *Z*
Weidenrinde, Birkentheeröl (Dögger?), Thran.

Fabrikation. Die Juchtengerbung ist nur dadur
gewöhnlichen Rothgerberei verschieden, dass sie mit

*) Lehrbuch der chem. Technologie, II. Braunschw

kochung von *Weidenrinde* vorgenommen wird und dass man beim Zurichten die gegerbten Häute mit Alaunwasser tränkt und je 2 und 2 zu Säcken zusammennäht, die mit einer Abkochung von Santelholz (Erzeugung der rothen Farbe) oder mit Eisenvitriollösung (Schwarzfärbung) gefüllt werden. Man bearbeitet das Leder dann mit Rolle und Walze und schmiert es, bevor es völlig getrocknet ist, mit einer Mischung von Thran und Doggert ein. Während des Trocknens wird das Leder gestreckt und ausgezogen.*)

Saffian. Allgemeines. Saffiane oder Maroquins sind gewöhnlich sumachgare, selten lohgare Ziegenleder, welche sich durch ihren feinen Farbenton besonders auszeichnen. Sie wurden ursprünglich nur im Oriente, werden jetzt aber (nach einfachem Verfahren) allgemein in Europa fabricirt.

Erzeugniss. Saffian oder Maroquin. Maroccoleder, mit verschiedenen Farben versehene, feine Leder, welche von Schuhmachern, Tapezierern, Galanteriewaarenfabrikanten, Futteralmachern, Taschnern u. s. w. verwandt werden. Man unterscheidet zwischen ächten (feinen) und ordinären Saffianen.

Rohstoff. *Felle.* Für ächte Saffiane Bock- und Ziegenfelle, für unächte Schaffelle. — *Gerbstoff* Schmack und Galläpfel. — *Farbstoffe* und *Beizmittel* (zur Befestigung der Farbstoffe) wie beim Wollefärben (Cochenille, Alaun, Zinnsalz, Weinstein).

Fabrikation. Die Darstellung des Saffians weicht nur insofern von dem gewöhnlichen Verfahren ab, als es sich dabei um eine Färbung und um die sorgfältigste Schonung bei den vorbereitenden, den Zurichtungsarbeiten, und beim eigentlichen Gerbeprocess handelt. — Bei dem ächten Saffian wird die Färbung (mit Ausnahme von Schwarz) „aus dem Trog" vorgenommen, bei dem ordinären (und für schwarz auch bei dem ächten) geschieht sie „mit der Bürste". — Beim Vorbereiten verfährt man mit der grössten Umständlichkeit, das Fett sowohl wie der zur Entfernung desselben verwandte Kalk müssen vollständig beseitigt werden. — Beim Zurichten (Appretur) wird die gegerbte Haut mit etwas Oel eingefettet, „geglänzt" (mit Rollen von geschliffenem Glas), „platirt" (mit Rollen, welche feinere oder gröbere, senkrecht auf die Achse eingeschnittene Kerben besitzen) und chagrainirt.

Weiss- oder Alaungerberei.

Allgemeines. Die Fabrikation von gewöhnlichem weissgaren Leder ist in allen Ländern heimisch, sie wird meistens nur als Kleingewerbe betrieben. — Die Glacégerberei hingegen ist auf bestimmte Gegenden beschränkt, sie findet sich in Frankreich besonders in Annonay, Grenoble und Paris, in Belgien ist Brüssel, in Deutschland sind Thüringen, die Magdeburger Gegend, Brandenburg (namentlich Ber-

*) In neuerer Zeit näht man die Häute (beim Gerben) nicht zu Säcken zusammen und nimmt die Färbung erst nach vollendeter Gerbung vor.

lin), München, in Oesterreich Prag und Wien die Hauptplätze
Auch Spanien und Italien (Neapel) erzeugt viel, letzteres nament-
lich sehr billiges Glacéleder. In Schweden ist Malmö ein be-
deutender Exportplatz für Handschuhe und Handschuhleder. —
Ungarisches Leder wird meistens in Ungarn, Russland und
Polen erzeugt. In Nord-Amerika ist seit etwa 5 Jahren im
Staate New-York eine Stadt Gloversville entstanden, welche
sich fast ausschliesslich mit der Erzeugung von Glacéleder
und Handschuhen im Grossen beschäftigt.

Erzeugniss. Weissgares Leder (s. allgem. Th.
d. Abschn.) Dasselbe ist dem rothgaaren gegenüber ausge-
zeichnet durch grosse Weichheit und Geschmeidigkeit. di
Gerbung ist aber weniger echt.

Eintheilung. Man unterscheidet je nach der Art d
Fabrikation (s. d.): 1) gewohnliches weissgares Leder a
Rindshauten und Schaffellen; dieses dient zu Futter für Schuhwe
zu Sattlerarbeit u. s. w.; 2) ungarisches Leder, sehr dauerh
aber nicht von sehr schönem Aussehen; man verwendet es zu r
Sattlerarbeit (weisse Ackergeschirre der Pferde); es tritt hier
dem lohgaren in Concurrenz, ist aber nicht so dauerhaft
dieses; 3) Glacéleder, dieses ist durch seine zarte Farb
den hohen Grad von Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit
zeichnet, es schmiegt sich z. B der Hand genau ohne Falten
dient daher zur Handschuhfabrikation.*) — Das ungarische Led
etwas gefettet, dieses Verfahren ist aber wahrscheinlich nic
mehrfach geschieht) als eine Sämischgerbung zu betrachten,
Fett wieder ausgezogen werden kann.

Rohstoff. *Haute.* 1) Zu gewöhnlich-weiss
Leder Rindhäute, Hammel- und Schaffelle; 2) zu u
schem Ross-, Rind- und Ochsenhäute; 3) zu Gla
Zickel-, Schaf- und Kalbfelle. — *Gerbmittel:*
und Kochsalz. — *Hülfsstoffe:* Fett, Mehl, Eid

Fabrikation. **Uebersicht.** Die Häute werde
bereitet, 2) gegerbt, 3) zugerichtet. Je nach de
Ausführung unterscheidet man zwischen I) de
lichen, II) der ungarischen, III) der Glacé-Weis

I. Gewöhnliche Weissgerberei. 1) *Vorbere*
Verfahren gleicht dem bei der Lohgerberei. Es

*) Hierher gehört auch das Kidleder, welche
das aus Kalbfellen) das eleganteste Schuhleder liefer
durch vom gewöhnlichen Glacéleder unterschieden,
elastisch ist wie dieses. — Die Fabrikation des Ki
vorgeschrittensten in Deutschland (München, Main
Breisgau, Dresden). Knapp hat grosse Verdienste

dass man die Felle sorgfältig von Blut befreie (die gar gemachten Felle würden sonst fleckig aussehen) und dass das Fett gründlich aus der Haut entfernt werde. — Die Felle werden eingeweicht, auf dem Streichbaume ausgestrichen, ausgewaschen und mittelst Kalk enthaart (Auschwöden). Man bestreicht sie zu diesem Zwecke auf der Fleischseite mit Kalkbrei und schichtet die bestrichenen Felle derart, dass sich immer die Fleischseiten berühren, in einem Gefässe aufeinander. Der Stoss wird, um Erhitzung zu vermeiden, mit Wasser übergossen. Sobald der Vorgang beendigt ist, wascht man die Häute aus und entfernt die Haare und Wolle mit einem Stabe oder durch Ausrupfen. Die nun folgende Behandlung im Aescher hat nichts eigenthümliches. Die Häute kommen aber, um den Rest des noch in ihnen enthaltenen Fettes zu beseitigen in den s. g. faulen Aescher, d. h. in Kalkwasser, welches (vom früheren Gebrauch her) in Zersetzung begriffene thierische Stoffe enthält und daher Ammoniak entwickelt. Sie werden darauf abgespült, verglichen (d. h. man schneidet die Zipfel von Füssen, Kopf und Schwanz ab) und zuletzt in der Kleienbeize, in der sie auch die erforderliche Schwellung erfahren, von dem etwa noch anhaftenden Kalke befreit.

2) *Gerbung.* Dieselbe besteht in der Behandlung der vorbereiteten Häute mit einer Lösung von Alaun und Kochsalz.

Theorie. Der Alaun wird von der Haut derartig zersetzt, dass sich Aluminiumsulfat und, falls nicht aller Kalk vorher entfernt war, auch Aluminiumhydroxyd auf der Faser niederschlägt. Dadurch allein ist dieselbe aber nur erst sehr unecht gegerbt, denn das Coriin wird wohl vom Alaun (vermöge des sauren Charakters desselben) gelöst, aber nicht weiter verändert, es trocknet zu einer harten hornartigen Masse, und verkittet nachher wieder die Fasern trotz des Aluminiumsulfatüberzuges der letzteren. Darum verwendet man neben dem Alaun Natriumchlorid; dieses scheidet a) das von Alaun gelöste Coriin in flockiger, unlöslicher Form ab und verhindert dadurch, dass dasselbe beim nachherigen Trocknen die Fasern wieder zusammenklebe. Gleichzeitig wird aber Natriumchlorid auch b) von der Haut unmittelbar aufgenommen und wirkt somit direct gerbend (man verwendet es daher auch für sich allein zum Gerben von Pelz). Es unterstützt endlich c) noch die Wirkung des Alauns dialytisch (bei Verwendung von Natriumchlorid neben Aluminiumsulfat nimmt die Faser von letzterem mehr auf als im andern Falle.) Eine früher vertretene Ansicht, das sich aus dem Alaun und Natriumchlorid Aluminiumchlorid bilde und dieses das wirksame Gerbmittel sei, ist unrichtig. Dagegen besitzen Aluminiumsulfat, -acetat, Eisen- und Chromalaun eine dem gewöhnlichen Alaun gleiche Wirkung. — Der Stoff, mit dem man in der Alaungerberei die Fasern umhüllt, umkrustet, damit sie beim nachherigen Trocknen nicht wieder zusammenkleben, besteht somit aus einem auf der Faser erzeugten Niederschlage von Aluminiumsulfat und Coriin.

Betrieb. Die Blössen werden jede einzeln in einer kochend

reiteten Lösung von Alaun und Kochsalz (gewöhnlich 2/3 Alaun, Kochsalz) bei einer Temperatur von 30° durchgeknetet. Man lässt sie dann abtropfen, knetet noch einmal in der Brühe durch und lässt die jetzt abgetropften Blössen 24 Stunden lang in einem reinen Gefässe liegen, worauf man sie ohne auszuwaschen (um nicht die Thonerdesalze wieder aus der Haut fortzunehmen) trocknet.

3) *Zurichten.* Die lufttrocknen Leder sind steif. Geschmeidigkeit wird ihnen durch das **Stollen** gegeben, sie werden zu diesem Zweck angefeuchtet und dann der Breite nach über die Kante eines halbrunden Eisens gezogen, dadurch erfährt das Leder eine starke Biegung und Dehnung, wobei man die eingeschrumpften Stellen und Falten weggeschafft. Zum Schluss schlichtet man die Fleischseite des Leders mit einem scharfen Stolleisen, d. h. man befreit es von den überflüssigen Fasern.

II. **Ungarische Weissgerberei.** Diese unterscheidet sich in sofern von der gewöhnlichen, als die Häute nicht durch Schwöden im Kalkbade, sondern mit dem Putzmesser enthaart und die garen Häute mit Talg „eingebrannt" werden. Die geschorenen Häute walkt man sofort in einer handwarmen Lösung von gleichen Theilen Alaun und Kochsalz (etwa 10 Proc. des Gewichtes der Haut) so lange durch, bis sie beim Zusammendrücken nicht mehr gelblich, sondern rein weiss erscheinen. Nach dem Trocknen und Ausrecken werden sie dann so lange in der Wärme mit Talg behandelt, bis sie sich damit gesättigt haben; die Haut nimmt ungefähr den achten Theil ihres Gewichtes davon auf.

III. **Glacégerberei.** 1) *Vorbereitung.* Da das L… eine gleichmässige, schöne Farbe und ausserordentliche D…barkeit besitzen muss, so werden die vorbereitenden Arbeiten, welche übrigens nichts eigenthümliches besitzen, mit besonderer Sorgfalt ausgeführt.

2) *Gerbung.* Diese geschieht mit dem s. g. …brei, der „**Nahrung**". Eine Lösung von 12½ kg Alaun und 5½ kg Kochsalz in 75 kg Wasser für jedes … Felle wird mit 45 kg feinstem Weizenmehl und 500 frischen … zu einem dünnen Brei angerührt (die Verhältnisse sind jedoch schwankend.) Man verfährt so, dass nur ein Theil jener Lösung mit dem Weizenmehl und den Eidottern zu einem Teige angeknetet wird, diesen verrührt man dann mit dem Reste der Lösung. Die Felle werden in der Nahrung eine Stunde lang gewalkt.

Theorie. Das Wesen der Gerbung besteht darin, dass zunächst Alaun und Natriumchlorid wie in der gewöhnlichen Weissgerberei wirken, zugleich bilden sich aber Verbindungen des Leims mit dem vorhandenen Fett (namentlich aus dem Eigelb …) und Eiweiss (aus dem Eigelb und dem Mehl) und werden …

von der Hautfaser aufgenommen. Diese Verbindungen (Thonerde-Eiweiss u. s. w.) sind freilich Niederschläge. Knapp hat aber gezeigt, dass auch solche (z. B. Thonerdeseifen), falls man sie nur in der Flüssigkeit fein vertheilt und schwimmend erhält, von der Haut aufgenommen werden. Das Stärkemehl im Mehl dient eben dazu, durch „Zwischenlagerung" die kleinen Thonerde-Eiweisstheilchen schwebend zu erhalten. — — Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, das Eigelb durch andere, billigere Stoffe zu ersetzen, so viel auch solche in Vorschlag gebracht wurden. Das Eiweiss bedingt gerade die Weichheit, den s. g. Zug des Leders, welches dasselbe z. B. im Handschuhe befähigt, sich der Hand genau anzupassen.

3) *Zubereiten.* Dieses besteht im Ausrecken, raschen Trocknen (am besten in gut ventilirten Trockenstuben) und Stollen nach der Länge und Breite.

Das Färben der Handschuhleder geschieht entweder nur auf der Narbenseite und zwar durch Anstreichen oder (hauptsächlich für helle, nicht abschmutzende Farben) durch und durch, indem man das Leder in die Farblösung eintaucht (französisches Verfahren). Einer besonderen Beize bedarf es beim Färben in der Regel nicht, da im Leder Thonerdesalze von der Gerbung her vorhanden sind. — Zuweilen behandelt man die Leder auch vor dem Färben mit Kaliumcarbonatlösung oder gefaultem Urin (englisches Verfahren).

Gerbung der Pelze. Diese geschieht häufig auch mittelst Alaun. Die Fleischseite wird gereinigt und mit Butter oder Oel behandelt, nach 3—4 Stunden hat dieses die Häute vollständig durchdrungen; man reibt die Felle nun mit einer Lösung von Alaun und Kochsalz ein und macht sie nach dem Trocknen durch Walken und Stollen geschmeidig. Durch das Läutern, d. h. durch Behandeln der Haarseite der Pelze mit pulvrigen Substanzen wie Kleie, Sägespähnen, Gypsmehl u. a. in der Wärme werden die Haare entfettet. — Vielfach verwendet man zum Gerben auch nur Kochsalz (bei Gegenwart organischer Säuren, welche bei der sauren Gährung von Kleie entstehen).

Sämischgerberei.

Allgemeines. Die Sämischgerberei wird am ausgedehntesten in Frankreich und England betrieben.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Sämischgares*) Leder (Waschleder). Es besitzt gewöhnlich keine Narbe und eine gelbe Farbe, eine weiche wollige Beschaffenheit und grosse Dehnbarkeit; beim Behandeln mit Wasser verliert es die Gerbung nicht, wird nicht hart und brüchig (daher der Name „Waschleder"). — Man verwendet es zu Kleidungsstücken, namentlich zu Handschuhen, Hosenträgern, Bandagen in der Chirurgie u. s. w. Sämischgares Leder von schwereren Häuten dient zu Riemen, Koppeln u. s. w. der Soldaten.

*) Das Wort „sämisch" ist abgeleitet von chamois, Gemse.

Rauh- oder rauchschwarzes Leder ist ein sämischgares,
der Fleischseite schwarz gefärbtes Bock- oder Kalbleder. Es be
die Narbe noch; man gebraucht es zu Frauenschuhwerk.

Nebenerzeugniss. Dégras (Gerberfett), dasselbe ent
ungefähr 65 Proc. Fett und etwas Kali, der Rest ist Wasser.
Dégras wird zum Einfetten des Leders in der Lohgerberei verwa

Rohstoff. Hauptrohstoff. *Häute.* Südamerikanis
Rindhäute (im Gegensatz zu inländischen Rindhäu
„Wildhäute" genannt) zu Bandelieren, Sätteln und and
Militaireffecten: Wild(-pret)häute (von Hirschen, Reh
Gemsen) zu Kleidungsstücken (Beinkleidern, Handschuh
u. s. w.): Bock-, Ziegen- und Schaffelle zu Kleidung
stücken und Putzleder — **Hülfsrohstoffe.** Fett, hauptsäch
Thran vom Stockfisch, Wallfisch, Seehund u. s. w. und Potasch

Fabrikation. Dieselbe zerfällt in 1) die vorbereitend
Arbeiten, 2) die eigentliche Gerbung und 3) das Zuricht

1) *Vorbereitende Arbeiten.* Da das sämischgare Leder
beiden Seiten die gleiche Beschaffenheit haben und sehr dehnbar
soll, so muss auch die obere Schicht der Lederhaut (Narbe), ih
dichteren Gefüges wegen, abgestossen werden. Allein hierin unt
scheidet sich das Reinmachen der Häute von dem bei der W
gerberei gebräuchlichen. Die Enthaarung wird hier mit d
Schabemesser bewirkt und die Narbe vor dem Schwellen in
Kleienbeize mittelst eines dazu besonders eingerichteten Mes
abgestossen.

2) *Gerbung.* Die erforderliche wollige Beschaffenheit
Leders, welche sich nur durch Auflockerung der Faser ohne Sc
chung ihres Zusammenhanges ermöglichen lässt, gewährt die
bung mittelst Fett. Das Fett wird unter Einfluss des S
stoffs der Luft und der Wärme auf der Haut so dauernd bef
dass das Leder durch Wasser nicht verändert wird, wohl
für Wasser durchlässig ist. — Betrieb. Die aus der Klei
genommenen, ausgewundenen Blössen werden (noch feuch
der Narbenseite mit Thran (seltener Oel) bestrichen, (1
d. h. 12 Felle erhalten 4—6 kg Thran), darauf zu K
aufgewickelt und 2—3 Stunden lang gewalkt. Dann hängt
einige Zeit an die Luft (anrauschen), fettet und walkt wied
so fort, bis sie vollständig mit Fett gesättigt sind, was man
eigenthümlichen Meerrettiggeruch beim Aushängen erken
der Regel genügen 3—4 Behandlungen. Jetzt ist aber der
Theil des Fettes noch nicht auf der Hautfaser gebunden.
letztere vollständig zu sättigen, werden die Felle in einer
„Wärmekammer" in Haufen geschichtet und einer Art
hitzung überlassen. Die Temperatur darf dabei 40° nicht
gen (Gerben in der Braut, von brauen, d. h. zubereiten).
tritt der Gare ist an dem Erscheinen der bekannten gelben
Leders zu erkennen. Etwa die Hälfte des angewandten
aber auch jetzt noch nicht gebunden, es muss wegge
den. Ein Theil wird bei der Fortnahme der letzten

Narbe mit dem Schlichtmonde beseitigt, den Rest nimmt man durch wiederholtes Behandeln des Leders mit lauwarmer Potaschelösung fort. Die Potasche verseift und beseitigt den Fettuberschuss und bildet mit diesem eine Lösung, die Weissbrühe (Gerberfett oder Dégras).

3) *Zurichten.* Die vom Fette befreiten Felle werden getrocknet. Dabei verlieren sie zunächst an Geschmeidigkeit, durch das Stollen wird ihnen diese aber wieder gegeben. Die gestollten Leder reibt man zur Erzielung einer feinfasrigen Oberfläche mit Bimsteinpulver ab.

Färbung. Die natürliche gelbe Farbe des sämischgaren Leders wird in der Weise durch andere ersetzt, dass man das gare Leder mit einem Brei aus Wasser und dem feingeriebenen, zu verwendenden Farbematerial (Ocker, Chromgelb, Thonerde, Kreide u. a.) behandelt, darauf trocknet und durch Stollen oder Klopfen von den nicht zwischen den Fasern festhaftenden Farbstofftheilchen befreit; oder das Leder wird in eine Losung des betreffenden Farbstoffs getaucht. Als Beize dient dann das in dem Leder befindliche Fett, oder zu diesem Zwecke angewandte Thonerde- und Eisensalze.

Anhang. Chagrin und Pergament.

Allgemeines. Unter Umständen erfahren die Häute eine für ihre weitere Verwendung erforderliche Vorbereitung, welche aber nicht in einer eigentlichen Gerbung besteht (Chagrin, Pergament).

Chagrin. Die getrocknete Haut mancher Fische, besonders der Haifische besitzt, bedingt durch unregelmässige Erhöhungen und Vertiefungen eine pockige, narbige Oberfläche. Im Orient stellt man auf getrockneten (nicht gegerbten) Rückenstücken der Pferde-, Esels- und Kamelhaut dieses „rauhe Korn" dadurch künstlich her, dass man (mit den Füssen oder mit geeigneten Pressen) die mohnkorngrossen, eckigen Samenkörner gewisser Meldenarten in die vorher rein gemachte und ausgespannte Haut hineindrückt und nach dem Trocknen wieder herausschüttelt. Damit die hierdurch geschaffenen Erhöhungen und Vertiefungen beim Feuchtwerden und Aufquellen der Haut nicht wieder verschwinden, schabt man die Erhöhungen mit dem Schlichtmond fort und „weicht" dann die Haut in einer „schwellenden" Sodalösung. Die Stellen, die bislang Eindrücke waren, quellen dadurch als bleibende Erhöhungen hervor. — In Deutschland u. s. w. erzeugt man die kornige Oberfläche des Chagrins durch blosses Pressen.

Pergament ist nichts anderes als gereinigte und getrocknete Haut von Kalbern, Eseln (zu Trommelfellen), von schwächeren Kalbs-, Ziegen- und Bockfellen (für Buchbinder und zu Siebboden) von jungen Schafen und Ziegen (zum Beschreiben). — Die Darstellung des Pergamentes besteht darin, die wie beim Weissgerben rein gemachten Häute auf Rahmen (ähnlich dem Stickrahmen) auszuspannen, auf der Fleischseite durch Falzen rein und gleich zu machen, darauf an dieser selben Seite mit Kreide zu bestreuen, mit Bimstein abzureiben und an der Luft zu trocknen. — Zur Bereitung von Schreibpergament stösst man beim Reinmachen die Narbe ab.

XV. Leim.*)

Allgemeines.

Wirthschaftliches. Die Leimfabrikation, im d... schen Reiche vielfach noch als Kleingewerbe (Leimsiede... nach dem ursprünglichen Verfahren betrieben, hat sich ... neuerer Zeit besonders in den vereinigten Staaten von N... amerika zu einem blühenden Grossgewerbe entwickelt. ... grössten Leimfabriken befinden sich in Newyork, Philadelp... Chicago, Boston, Baltimore. Dort sind auch manche N... rungen und Verbesserungen (Benutzen von schwef... Säure zum Vorbereiten des Leimguts, Concentration ... Vacuum, Giessen des Leims an Stelle des Schneidens u. a... ausgebildet worden.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Leim, eine h... spröde, mehr oder weniger durchscheinende und mehr ... weniger gefärbte Masse.

Zusammensetzung und Beschaffenheit. ... Zusammensetzung des Leims ist die gleiche wie d... s. g. leimgebenden Gewebe (Knorpelsubstanz der K... Häute, Sehnen, Bänder, Zellgewebe, der serösen ... des Coriums u. s. w.) Der Leim ist von den ihn bi... Stoffen wahrscheinlich nur isomerisch verschieden. ... delsformen s. w. unten.] — Leim quillt in kaltem ... auf, löst sich darin beim Erwärmen und ertheilt d... (1 Proc. reicht dazu schon aus) die Eigenschaft ... kalten gallertartig zu einer weichen, elastischen ...

*) Verfasser ist Herrn Dr. Marasse (Berlin) für ... gewährte Auskunft vielmals verpflichtet.

gestehen, welche zu einer harten, spröden Masse eintrocknet. Die Leimlösung besitzt ausserdem ein vorzügliches **Klebvermögen**; durch Gerbsäure wird der Leim aus ihr gefällt. — Man **unterscheidet** nach der Herkunft zwischen gewöhnlichem oder Knochenleim (Glutin) und Knorpelleim (Chondrin). **Glutin** ist aus den s. g. Collagenen: Knochen, Sehnen, Lederhaut, Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüssen, Fischschappen, Hausenblase u. s. w. entstanden. Die Zusammensetzung ist nicht durch eine wahrscheinliche Formel ausdrückbar, Glutin enthalt ungefähr 18 Proc. Stickstoff, ½ Proc. Schwefel. Scherer fand in Hausenblase: Kohlenstoff 49,5, Wasserstoff 6,9, Stickstoff 18,8, Sauerstoff 24,8; in Sehnen: Kohlenstoff 49,8, Wasserstoff 7,2, Stickstoff 18,3, Sauerstoff 24,7. Die empirische Formel des Glutins ist nach Liebig $C_{33}H_{67}N_{13}O_{18}$ (unwahrscheinlich). — Ganz rein ist es fast farblos und durchscheinend, glasartig sprode, geruch und geschmacklos, in Alkohol und Aether unloslich. Beim Erhitzen erweicht es und wird dann zersetzt. Durch anhaltendes Kochen geht die Eigenschaft beim Erkalten zu gelatiniren verloren, eine Veränderung in der Zusammensetzung des so veranderten Leimes hat sich bisher nicht nachweisen lassen. Auch durch Zusatz von verdünnter Salpetersaure, concentrirter Essigsaure oder Oxalsaure (welche zugleich faulnisshemmend wirken) bei gelindem Erwarmen geht die Eigenschaft zu gelatiniren, nicht aber die gesammte Klebkraft, verloren. Diese wird besonders durch Alaun und Eisensalze, welche das Glutin nicht fallen (Unterschied vom Chondrin) beeintrachtigt. Beim Versetzen einer lauwarmen, 15—20 procentigen Leimlösung mit Alkalicarbonat, Kaliumtartrat, Magnesiumsulfat, Seignettesalz u. a. gerinnt dieselbe. Mit Kaliumbichromatlösung lasst sich die Leimlosung bei Lichtabschluss unverandert eintrocknen, bei Einwirkung des Lichtes werden jedoch die vom Licht getroffenen Stellen unloslich, man macht von dieser Eigenschaft bei dem Lichtdruck Gebrauch. — Das **Chondrin** ist aus den nicht verknoeberten (nicht ossificirten) mit Knorpelkörperchen versehenen Knorpeln: Rippen-, Gelenkkopf-, Luftröhren-, Nasen-Knorpeln (Chondrogene oder Knorpelleim bildende Gewebe) entstanden. Es besteht nach Mulder (bei 130° getrocknet) aus: 49,27 Kohlenstoff, 14,50 Stickstoff, 6,63 Wasserstoff, 29,60 Sauerstoff, 6,37 Asche (wenig Schwefel). Nach Liebig ist bie Formel des Chondrins $C_{30}H_{50}N_{5}O_{16}$ (unwarscheinlich). Das Chondrin unterscheidet sich von dem Glutin physikalisch durch die viel geringere Klebkraft seiner Lösungen, es wird deshalb in der Leimfabrikation nicht dargestellt. Chemisch ist es vom Glutin dadurch unterschieden, dass in seiner wassrigen Lösung durch Mineralsauren, Bleiacetat und Alaun Niederschlage entstehen.

Verwendung (s. auch die folgenden Kapitel). Der Leim wird zum **Kleben** verwandt (Tischlerleim). Seines Klebevermögens wegen benutzt man ihn ferner in der Hutfabrikation zur Anfertigung der Filze, in der Tuchfabrikation zum Appretiren, in der Papierfabrikation zum Leimen des Papiers; ferner zur Anfertigung der Modelle von Stucca-

teuren und Gypsgiessern sowie zur Nachbildung von
mischen Gegenständen, Knochenpräparaten, Pflanzen
in der Buchdruckerei zur Herstellung der Walzen, zu
tragen der Buchdruckerschwärze auf die Lettern u.
Die besten Sorten (Gelatine) verwendet man im ph
phischen Druckverfahren (Chromleim, s. o.), ferner
Färberei, der Kochkunst und in der Pharmacie (Ge
kapseln).

Der Leim des Handels wird, um sein Ausse
verbessern, häufig mit Bleizucker und Soda (also se
zertheiltem Bleicarbonat), Zinkweiss, Kreide u. s. w. (4 – 8
versetzt; Bleicarbonat (also auch Bleiweiss) soll die
kraft erhöhen.

Eintheilung. Man unterscheidet die verschi
Leimarten a) nach ihrer Herkunft. Haut- oder Led
Knochenleim (Patentleim), Fischleim (Hausenblase), b
der Art der Fabrikation: Dampfleim, flüssiger
u. s. w., c) nach Art der Verwendung: Tischl
Gelatine. Die geringste (nur selten noch verwandte) So
det eine schwarze, klebrige Masse, die reinste farblose oder
lich gefärbte, durchsichtige, dünne Tafeln (Gelatine). Der g
liche Tischlerleim kommt in oblongen, gelblich braunen
gen Stücken, die auf der Oberfläche die Form der Netze
auf welchen sie getrocknet wurden, in den Handel. — Der au
abfällen gewonnene Leim soll eine grössere Bindekraft be
der aus Knochen und Fischschuppen. Lederleim ist wenig
wie Knochenleim. Er hat einen seidenartigen Glanz,
Knochenleim in der Regel glasartig glänzt. Er reagirt au
auf Lakmuspapier neutral oder alkalisch, während K
meistens wegen ungenügenden Auswaschens der zum A
der Knochen verwandten Salzsäure sauer reagirt. K
ist billiger herzustellen wie Lederleim. Er besitzt, da
lich Salzsäure enthält, auch grösstentheils bei höherer
temperatur eingedampft ist, weniger Klebkraft und ka
che Industrien (z. B. Vergolder) nicht angewandt werden
überhitztem Wasserdampfe aus den Knochen gezogen (s.
durch die hohe Temperatur an Klebkraft eingebüsst. —
des Bruchs rührt von Fehlern in der Fabrikation (unve
schmolzene Theile) her. Guter Leim muss in kaltem
zu zerfliessen und ohne das Wasser zu färben, aufq
bei 50° flüssig werden. — Um die Kosten des Trock
wird der Leim in neuerer Zeit von einigen Fabrike
Gallerte) in den Handel gebracht (von Tuchfabrik
tiren gekauft). Er besitzt in dieser Gestalt geringe
Kölner Leim ist ein durch seine grosse
seine helle Farbe ausgezeichneter Lederleim (w

nicht, wie vielfach behauptet wird, mit Chlorkalk gebleicht ist). *Glycerinleim* wird durch Eindampfen einer Lösung von Tischlerleim mit dem gleichen Gewichte Glycerin erhalten. Man gebraucht ihn in der Buchdruckerei zur Anfertigung von Schwarzwalzen, zu Stempeln, elastischen Figuren, zum Abformen für die Galvanoplastik u. s. w. *Mundleim* ist eine mit Zucker eingedickte Leimlösung. *Wasserdichter Leim* wird durch Zusatz von Gallapfelpulver zum Leim erhalten. *Flüssigen Leim* erzielt man durch Zusatz von Salpetersäure, besser noch von Essigsäure zur Leimlösung. Es wird dadurch das Gelatiniren derselben verhindert und der Leim mehr vor Fäulniss geschützt. *Russischer Leim* ist ein stark mit Bleiweiss versetzter, daher undurchsichtiger Lederleim. Er kommt in schmalen dicken Stücken, von der Form des Kölner Leims in den Handel. *Gehärteter Leim* (derselbe dient zur Imitation des Elfenbeins) erhält man durch Einlegen von Leimtafeln in eine Lösung von Aluminiumacetat oder -sulfat, die Thonerde wird gefällt und vom Leime aufgenommen. *Eiweissleim* ist kein Leim, sondern ein durch angehende Fäulniss verdünnter Kleber. Man erhält ihn indem man gut ausgewaschenen Kleber in Gährung versetzt. *Kleberleim* ist ein Gemisch von Kleber und gegohrenem Mehle, er besitzt nur ein geringes Klebvermögen und ist sehr sauer. *Caseinleim* wird durch Auflösen von fettfreiem Casein in gesättigter Boraxlösung dargestellt; er besitzt ein sehr grosses Klebvermögen und wird in der Kunstschreinerei und zu Portefeuillearbeiten angewandt. — *Als theilweiser Ersatz der Gelatine* kommt die *chinesische Gelatine* in Gestalt sehr leichter, feiner Röhren in den Handel. Sie ist wahrscheinlich gleichbedeutend mit *Agar-Agar*, einem aus Gelidium Amansii (Fucus Amansii), das im indischen und chinesischen Meere wächst, bereiteten Produkte. Eine mit $\frac{1}{2}$ Proc. chinesischer Gelatine bereitete Gallerte ist fester als eine mit 4 Proc. weisser französischer Gelatine hergestellte, sie hält sich länger consistent und erträgt eine Wärme von 30—50°C., ehe sie sich verflüssigt. Eine Gallerte mit nur $1\frac{1}{2}$ Proc. chinesischer Gelatine liefert die zartesten Blattformen, in denen mehrere Male, unbeschadet der Form, Gypsabgüsse gemacht werden können.

Nebenerzeugniss. *Abfälle*, welche auf Düngstoff verarbeitet oder als solcher unmittelbar benutzt wurden.

Rohstoff. Die *Glutin liefernden Theile des Thierkörpers*, Knochen, Sehnen, Lederhaut, Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüsse, Fischschuppen u. s. w., welche meist als Nebenprodukt (Abfall) in der Lohgerberei, Schlächterei, Abdeckerei u. s. w. gewonnen werden. Dieselben gleichen in ihrer Zusammensetzung dem daraus bereiteten Leime (s. d.). Sie verhalten sich wahrscheinlich ebenso zum Leime wie das Stärkemehl zum Stärkekleister. [Die Leimflüssigkeit ist ein durch Quellung verändertes Gewebe, grade wie der Kleister ein durch Quellung structurlos gewordenes Stärkemehl darstellt.]

Fabrikation. Uebersicht. Je nach dem Rohmateriale, von dem man ausgeht, kann man unterscheiden

zwischen der Fabrikation: von 1) Haut- oder Leder,
2) Knochenleim, von 3) Fischleim. Von diesen wird
gedehntesten (weil der Rohstoff am wohlfeilsten
ist und die Nebenprodukte am vortheilhaftesten
werthen sind) die Verarbeitung von Knochen betrie
Herstellung des Fischleims ist eine örtlich (auf
beschränkte.

Jeder Leimfabrikationsbetrieb zerfällt in 2 A
Der erste umfasst die reinigenden Vorbereitungen des
für die Leimbildung (Herstellung des Leimgu
zweite die eigentliche Darstellung des Leims. Di
besteht im Lösen des Leimguts in Wasser durch
Klären der Lösung (Leimsuppe), erforderlichenfalls
tration, dann Erstarrenlassen derselben durch
Erkaltenlassen, Formen und Trocknen der Masse.

Ausführung. Die neueren hierbei (besonders in den V
Staaten von Nordamerika) erzielten Vervollkommnungen e
sich hauptsächlich auf eine bessere Reinigung des Leimguts
schwefliger Säure. Dadurch wird nicht allein ein farblo
zeugniss und ein reineres Nebenprodukt (Fett) gewonnen,
das Leimgut erfährt auch eine den Haupt- (Siede-) Vorga
tend erleichternde und beschleunigende Auflockerung. In
Zeit soll es gelungen sein, eine viel bessere Entfettung
stoffs mit Hülfe von Benzin zu erreichen und die „Suppe“
Filtration durch Knochenkohle erheblich zu klären. N
chen von Marasse (Privatmittheilung) absorbirt jedoch
kohle Leim und darf daher nur in kleinen Mengen benu
Als wesentlicher Fortschritt ist auch die Verwendung d
zum Concentriren der Leimbrühe, welche durch jede
Erwärmung leidet, und das Giessen des Leims an Stelle
dens zu betrachten.

Aufsicht. Erzeugniss. Die Güte des L
a) auf chemischem oder b) auf mechanischem We
a) Auf chemischem Wege: Eine Lösung des zu prü
wird mit Gerbsäure gefällt und die Menge des nie
nen Glutins entweder (Gräger) durch Wägung des
(derselbe soll 42,74 Proc. Glutin enthalten) oder (l
durch Messung der verbrauchten Menge Gerbsäure (Titr
säure) bestimmt. Die Methoden sind unzuverlässig, w
nie eine vollständige ist und weil, je nach dem Verhä
Leim und Tannin gemischt werden, verschieden zus
Leimtannate entstehen. — b) Auf mechanischem
Verfahren von Schattenmann, welches sich auf die
det, dass die vom Leim beim Liegen in Wasser
Wassermenge im Verhältniss zu seiner Güte stehe (d
so besser sein, je mehr Wasser er aufnimmt) ist nac

Untersuchungen nur für Knochenleim und Gelatine brauchbar. — Die Ableitung des Werthes nach der Consistenz und Tragkraft der Leimgallerte (Lipowitz) ist nach Heinze sehr brauchbar: Man bestimmt das Gewicht, welches erforderlich ist, um ein in Napfform convex gebogenes Blech in eine Gallerte (von bestimmter Concentration) einzutreiben. — Weidenbusch beurtheilt die Güte des Leims nach dem Grade von Festigkeit, welchen Gypsstückchen von gleichem Durchmesser annehmen, wenn sie mit Leimlösung von bestimmter Concentration getränkt und wieder getrocknet worden sind.

Verunreinigungen des Leims mit Bleisalzen, erdigen Zusätzen u. s. w. werden durch die bekannten analytischen Prüfungen ermittelt.

Haut- oder Lederleim.

Allgemeines. Die Fabrikation ist (namentlich früher) vielfach mit den Gerbereien verbunden und befindet sich dieserhalb vorwiegend auch in den Mittelpunkten der Lederindustrie, z. B. am Rhein (Cöln, Worms), in Thüringen, Sachsen. Vielfach werden die vorbereitenden Arbeiten (Darstellung des Leimguts) in den Gerbereien vorgenommen, diese bringen das fertige Leimgut dann als Rohleim in die eigentlichen Leimfabriken.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Leim s. allg. Th. d. Abschn.

Nebenerzeugniss. Abfälle, welche in die Düngerfabrikation gehen oder unmittelbar als Dünger verwendet werden.

Rohstoff. Abfälle der Gerberei und Erzeugnisse der Abdeckerei. Aus den Gerbereien gehen die zur Lederfabrikation nicht verwendbaren Häute und Hauttheile (Ohren-, Kopf-, Schwanz- und Fusshäute), sowie die beim Vorbereiten der Häute für den Gerbprocess gewonnenen Abfälle (von der Fleischseite) in die Leimfabrikation; aus der Sämischgerberei auch die Narbenhaut. Ausserdem werden Abfälle von in der Lohe gegerbtem Leder, Rindsfüsse, Kalbsfüsse, Abschnitzel vom Handschuhleder u. s. w. verarbeitet. In der Abdeckerei sind es die dort gewonnenen Flechsen, Knorpel und Sehnen. — Häute geben bis zu 50 Proc. trocknen Leim, die Hautabfälle der Gerbereien liefern 40—45 Proc., die übrigen Rohstoffe durchschnittlich bis 25 Proc. — Selten kommt das für die eigentliche Fabrikation (s. d.) schon vorbereitete, d. h. von Fleisch-, Fetttheilen u. s. w. befreite Leimgut als Rohleim (in Fässer verpackt) in den Handel (Colle franche, Brochette der Weiss-, Sämischgerbereien und Pergamentfabriken).

Fabrikation. Uebersicht. Der Rohstoff wi
den ihm anhaftenden, keinen Leim liefernden Verun
gungen (Fleisch, Blut, Fett), durch eine Behandlun
Kalk, neuerdings auch mit schwefliger Säure befreit (
stellung des Leimguts), worauf man dann das Le
nach dem Auswaschen des Kalks u. s. w., durch Koch
Wasser, Klären bezw. Filtriren der Leimlösung, erf
lichenfalls Concentration derselben, Ausgiessen in F
und Trocknen der dabei gebildeten Gallerte in Leim
führt (Darstellung des Leims).

Ausführung. *Darstellung des Leimguts.* Aus de
fällen der Gerberei und Abdeckerei. Kann der Rohsto
frisch verarbeitet werden, so bewahrt man ihn in Cistern
die mit einer wässrigen Carbolsäurelösung angefüllt sind. —
Behandlung mit Kalkmilch genügt ein 2—3 wöche
Liegen der Hauttheile u. s. w. in dieser; eine längere Beh
würde auch das Leimgut selbst angreifen. — Soll das L
nicht unmittelbar nach dem Kalken weiter verarbeitet werd
lässt man es in schwacher Kalkmilch (1 : 100) liegen oder tr
es nach dem „Passiren" des Kalkaschers auf Trockenboden. I
ser Gestalt geht auch das Leimgut als Rohleim in den H
Gerberei-Abfälle, die schon durch einen Kalkascher gegange
werden noch einmal mit Kalkwasser behandelt und dann gew
Um die durch den Kalk gelösten Blutsubstanzen, Fleischrest
aus dem Fett gebildete Kalkseife zu beseitigen, wird das ge
kalkte „Gut" überhaupt gewaschen. Man bewerkstelligt da
tere durch Einhängen des Guts in Weidenkörben in fliessende
oder durch besondere Waschmaschinen. Die von Re
struirte besteht aus einem gusseisernem Troge, in wel
Material durch ein mit Schlägern besetztes Rührwerk geg
stehende Platten geschleudert und von diesen zurückgew
es erfährt auf diese Weise eine kräftige Durcharbeitung
Wasser. Vielfach setzt man das gewaschene Leimgut noc
aus, sowohl um den etwa zurückgebliebenen Kalk durch d
dioxyd der Luft in Calciumcarbonat überzuführen, da A
Fähigkeit des Glutins zu gelatiniren und damit die
Leims beeinträchtigt, als auch namentlich, um nachher
klebenden Leim zu erzielen (warum diese Trocknu
des Erzeugnisses erhöht, ist noch nicht mit Sicherhei
worden). Das „Colle franche" oder Brochette (s. R
durch abwechselnde Behandlung des Rohstoffs in
schwachem Kalkwasser erhalten.

Um aus lohgarem Leder (Abfällen) Leim
stellen, sind zahlreiche Vorschläge gemacht worde
mit Aetzkalk, Alkali u. s. w.) Dieselben haben sich ab
als technisch unbrauchbar erwiesen.

Darstellung des Leims. Das Kochen (S
schieht in einem meist verschlossenen, doppelw

(ungefähr 130 cm obere Weite und 100 cm Höhe) mittelst indirekten Dampfes, nur in kleinen Fabriken über freiem Feuer. Gespannte Dämpfe müssen, da sie die Güte des Leims beeinträchtigen, möglichst vermieden werden. Bei der Dampfheizung werden vielfach mit Blei oder mit Zink ausgefütterte Bottiche verwandt. — Man füllt den Kessel vollständig mit Leimgut und übergiesst dieses mit soviel Wasser, dass es bis an den Rand des Kessels steht (Ueberschuss von Wasser ist zu vermeiden), erwärmt hierauf anfangs mässig und erhitzt dann so lange beim Kochpunkt, bis die gebildete gallertartige Masse (man zertheilt sie mit dem Rührscheit) sich auflöst (schmilzt). Man kocht nicht länger als unumgänglich nöthig ist, weil dadurch der Leim an Binde- und Gelatinirungs-Vermögen verliert. Die sich auf der Oberfläche während des Kochens ansammelnden Stoffe (Kalkseife, Eiweiss u. s. w.) werden durch Abschöpfen oder Abziehen beseitigt. Um ein längeres Verweilen des Leimguts bei höherer Temperatur als durchaus erforderlich ist zu vermeiden, verfährt man vielfach planmässig (fractionirtes Schmelzen): Es wird mit nur wenig Wasser erhitzt, die rasch erhaltene concentrirte Leimlösung lässt man ab und fährt so mit kleinen Mengen Wasser fort, bis das Leimgut nach und nach aufgelöst ist. Nach einem anderen Verfahren häuft man das Leimgut auf einem in den Kessel hineinhängenden, am Kesselrande befestigten Sackgewebe an, übergiesst es mit Wasser und kocht es so aus; das aufquellende Leimgut wird, um eine möglichst vollständige Auflösung desselben zu erreichen, durch Rührscheite fortwährend herabgedrückt; die fertige Lösung wird dann durch eine am Boden des Kessels befindliche Oeffnung abgelassen. Um eine möglichst concentrirte Leimlösung zu erhalten, wendet man hierbei einen Ueberschuss von Leimgut an, und zieht den Rückstand dann nochmals mit Wasser aus, das hierbei gewonnene s. g. Leimwasser wird zum nächsten Schmelzen an Stelle von frischem Wasser verwandt. — Nach Ruthay kann man den Leim aus dem Leimgute auch ohne Sieden, nämlich dadurch gewinnen, dass man die Rohstoffe bis zur eintretenden Fäulniss in Flusswasser liegen lässt und dann zerstampft, gut auswäscht und mit schwefliger Säure von 1,035 spec. Gew. auszieht. — Um die sich bei dem Versieden (besonders wenn das Leimgut schon etwas in Fäulniss übergegangen ist) entwickelnden sehr unangenehmen Gerüche unschädlich zu machen, werden ähnliche Vorrichtungen, wie beim Ausschmelzen des Talges (s. d.) angewandt. Durch Zusatz von Carbolsäure oder Salicylsäure zur Leimsuppe schützt man den Leim vor Fäulniss. — Die zur etwaigen Concentration verwandten Vacuumapparate haben gegenüber den in der Zuckerfabrikation gebräuchlichen nichts eigenthümliches.

Das Klären der Leimlösung geschieht durch Absetzenlassen in hölzernen, an der Innenseite mit Bleiblech ausgelegten Absatzkübeln (Leimkufen). Um eine zu schnelle Abkühlung zu verhüten, umgiebt man die Kufen mit schlechten Wärmeleitern (Wollenzeug, Sägespähnen u. s. w.) Häufig wird auch, um eine schnellere Klärung zu erreichen, Alaun zugesetzt (auf 1000 l 1 kg Alaun); die abgeschiedene Thonerde verbindet sich mit den Eiweisskörpern und schlägt diese nieder.

Nach dem Klären lässt man die noch heisse Leimlösu
Formen (Leimtröge) fliessen; dies sind lange, schmale Kasten
tenholz. In grösseren Fabriken wird auch ein einziger, der G
Leimkessels entsprechender, mit Blei oder Zinkblech ausge
Kasten angewandt. Damit sich der Leim nachher besser
fettet man die Formen vor dem Gebrauche an. Nach 12-
den ist die Leimlösung zu einer Gallerte erstarrt, welche
angefeuchteten Messer von den Seitenwänden der Tröge
und dann durch darauf folgendes rasches Umdrehen aus de
herausgeworfen wird. Man schneidet sie mit einem feine
entweder aus freier Hand oder mit Hilfe eines Gestelles
der Draht ähnlich dem Sägeblatt einer Handsäge befestig
6—7 mm dicke Platten. Diese werden dann mit einer du
netzten Klinge der Quere nach in Stücke von der Grösse d
tafeln des Handels geschnitten und darauf so, dass sie sich
rühren, auf Bindfadennetze (neuerdings verwendet man zweck
solche aus Draht) gebracht, welche in hölzerne Rahmen gesp

Das Trocknen erfordert die grösste Vorsicht u
merksamkeit. Bei zu grosser Sommerwärme zerfliessen di
oder verlieren ihre Form, bei Frostkälte zersplittern sie,
ihnen enthaltene Wasser gefriert. Feuchte Luft bewirkt
bei trocknem Winde bekommen die Tafeln durch zu rasch
nen Risse. Oft wirkt schon die geringste Wetterveränder
nachtheilig auf das Gelingen; am besten geht das Tro
Frühjahr von statten. — Die Tafeln kommen wohl auch,
halbhart geworden, in geheizte Trockenstuben, in denen d
näle und Oeffnungen für einen guten Luftkreislauf gesorg
in denen die Temperatur nie über 25° steigt. — Die
ausgetrockneten Leimtafeln werden, um ihnen ein glanz
sehen zu verleihen, mittelst einer Bürste mit warmem W
gebürstet. — Neuerdings wird der ganze Trockn
in geschlossenen, gut ventilirten Räumen mit Hülfe von
Wärme vorgenommen; man ist dadurch nicht mehr vo
terungsverhältnissen, welche das Trocknen auf wenige
Jahres beschränkten, abhängig. Statt der Dampfheizun
vielfach Luftheizung angewandt; bei guter Luftern
dann der Leim binnen 24 Stunden vollendet.

Tücker will sehr dünne und leicht auszutrock
blätter dadurch erhalten, dass er eine mit Dampf g
walze so über dem Gefässe mit Leimlösung anbringt
Axe dreht, dass die Walze die Lösung eben berührt
sich dreht unausgesetzt eine kleine Menge da
und fortführt, so dass sich ein zusammenhängende
welches, bevor die Walze (sie dreht sich langsam
Lösung eintaucht, schon soweit getrocknet ist, dass
men kann. [Die Ausführung ist dadurch unmöglic
getrocknete Leim nicht von der Walze loslösen l
Nach Fleck soll das Austrocknen der Gallerte d
der Leimlösung mit leicht löslichen Salzen, die
Theil des Wassers entziehen, sehr erleichtert we

Aufsicht s. allgem. Th. d. Abschn.

Knochenleim.

Allgemeines. Die Industrie wird in grossem Umfange betrieben. Immer ist der Betrieb in die Fabrikation von Knochenmehl, Superphosphaten u. s. w. verflochten.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Knochenleim s. allgem. Th. d. Abschn.

Nebenerzeugniss. Je nach dem eingeschlagenen Verfahren Knochenmehl (S. 150) bezw. Superphosphat.

Rohstoff. Hauptrohstoff. Knochen (S. 146). — **Hülfsrohstoff.** (Unter Umständen) Salzsäure (1,04 spec. Gew. 5—7° B.)

Fabrikation. Uebersicht. Man kann die (gereinigten) Knochen entweder a) in geschlossenen Gefässen mit Wasser auskochen (Verfahren von d'Arcet, kaum noch angewandt), oder b) mit gespanntem Dampfe behandeln, (dieses Verfahren wird bei der Fabrikation von Knochenmehl als Haupterzeugniss s. S. 150 angewandt), oder c) die Knochen werden mit verdünnten Säuren ausgezogen. Dabei gehen die mineralischen Bestandtheile der Knochen in Lösung. Die zurückbleibende Knorpelmasse „schmilzt" man dann (mit Wasser) wie in der Lederleimfabrikation. Aus der Lösung der mineralischen Bestandtheile der Knochen wird durch Kalkmilch Calciumphosphat gefällt. — Dies Verfahren liefert bei Anwendung von ganz besonders gutem Rohstoffe (Kalbsknochen) die feinsten Leimsorten, andernfalls aber gerade die gewöhnlichsten.

Ausführung. a) *Verfahren d'Arcet.* Die etwas zerkleinerten, mit Wasser übergossenen Knochen werden in einem aus 4 Eisenblech-Cylindern bestehenden Apparate durch Einleitung von Wasserdampf ausgekocht. Durch zweckmässig angebrachte Hähne kann sowohl Wasser als Dampf nach Bedürfniss zugeführt werden. Der Wasserdampf tritt in den untern Theil der Cylinder ein, das Wasser fliesst mitten auf die (in einem Korbe in dem Cylinder eingehängten) Knochen; die weitere Verarbeitung gleicht der von Lederleim. Die Rückstände (vorwiegend Calcium-Phosphat und -Carbonat) werden als Superphosphat abgesetzt.

b) *Knochenmehlfabrikation.* Bei dieser setzt man die zunächst durch Auskochen entfetteten Knochen in Dampfapparaten einem 2 Atmosphären nicht übersteigendem Dampfdrucke solange aus, bis sie genügend erweicht sind. Die Leimbrühe gelangt zur Concentration (auf 10—15° B.) noch heiss in Verdampfpfannen oder (in manchen Fabriken) in Vacuumapparate und wird dann wie oben weiter verarbeitet.

c) Bei der *Anwendung von Salzsäure* werden die zerkleinerten, gut gewaschenen Knochen in hölzernen Bottichen mit verdünnter Salzsäure (1,04 spec. Gew., 5—7° B.), [nach Gerland's Vorschlag mit verdünnter schwefliger Säure] übergossen (auf 10 kg Knochen 40 l Salzsäure) und bis zur völligen Erweichung (mehrere Tage lang) darin liegen gelassen. Dann wascht man die „Knorpel" ab und taucht sie einige Zeit in Kalkwasser. Nach abermaligem Abwaschen werden sie in einem Kessel mit gespanntem Wasserdampfe geschmolzen und wie oben weiter verarbeitet. Feste, dichte Knochen liefern etwa 15 Proc., lockere, poröse 20—25 Proc. trockne Gallerte. — Die Fällung der salzsauren Phosphatlösung mit Kalkmilch geschieht in steinernen Cysternen.

Gelatine wird auf gleiche Weise wie anderer Leim aus besonders gut ausgesuchtem (Kalbsknochen, Kalbfellstücken) und gereinigtem Rohmaterial gewonnen.

Aufsicht s. allg. Th. d. Abschnittes.

Fischleim.

Allgemeines. Die Hausenblase, deren technische Bedeutung in ihrer Verwendung als Klärmittel liegt, wird mehr und mehr (ausser in den Brauereien) durch die besten Sorten von Knochengallerte verdrängt. Die Industrie ist beschränkt auf die Küstenstriche, besonders am schwarzen Meere und wird nur im Sommer (weil natürliche Wärme unentbehrlich) betrieben. Unter der Bezeichnung Fischleim kommen noch andere, wirkliche Leimarten in den Handel, die man aus der leimgebenden Substanz der Fische, welche (hauptsächlich des Thrans wegen) an den arktischen Küsten gefangen werden (Dorsch, Kabliau u. s. w.), gewinnt. Die Industrie ist auf diese Küsten beschränkt (hauptsächlich Norwegen). Theoretisch ist solcher Fischleim mit andern Leimsorten identisch, es haftet ihm aber bis jetzt noch ein unerträglicher Geruch nach faulen Fischen und nach Leberthran an, der seiner Verwendung im Wege steht.

Erzeugniss. Hausenblase s. allgem. Th. d. Abschn. — Die Hausenblase bildet weisse, durchscheinende, hornartige, zähe, geruch- und geschmacklose Häutchen, die in kaltem Wasser nur aufquellen, in heissem Wasser und in Weingeist eine fast klare Lösung bilden, welche beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt; eingetrocknet giebt sie einen nur wenig gefärbten Leim. Die Hausenblase stellt somit keinen eigentlichen Leim, sondern nur vorbereitetes Leimgut dar, welches erst beim Gebrauche in Leim übergeführt wird.

Eintheilung. Je nach der Abstammung und Sorgfalt der Zubereitung ist die Hausenblase verschieden im Aussehen und in der Güte. Man unterscheidet die verschiedenen Sorten entweder a) nach der Form, in der sie in den Handel kommen, oder b) nach ihrer Herkunft, oder c) nach der Güte (Prima-, Secunda-, Tertia-Hausenblase). Nach der Form: Die Ringelhausenblase besteht aus 10—15 cm langen Häutchen, die übereinander gelegt zu 7 bis 15 cm langen Stangen aufgerollt und getrocknet sind. Die Bücherhausenblase bildet glatte, viereckige 10 cm. breite, in

der **Mitte** durchlöcherte Stücke, welche man durch Uebereinanderlegen und Ineinanderschlagen grösserer Haute gebildet hat. Die Blatter-, Zungen- und Bandhausenblase besteht aus unregelmassigen, am Rande zerschlitzten und zerrissenen Stücken. Die Fadenhausenblase bildet dunne, fadenförmige, verschieden gebogene Haute. — Nach der Herkunft unterscheidet man: Russische Hausenblase, die beste im Handel vorkommende, grösstentheils aus den Schwimmblasen des Hausens oder Beluga (Acipenser Huso L.), des Osseters (Acipenser Güldenstadtii), des Sterlets (Acipenser Ruthenus) und des Sewrjuga (Acipenser stellatus) gewonnen. Nordamerikanische Hausenblase bildet dunne bandformige, 30—60 cm. lange, aber nur 1,5—4 cm. breite Haute. (aus New-York eingeführt); sie ist nicht so geschatzt wie die russische. Ostindische Hausenblase, in neuerer Zeit vom deutschen Markte verdrängt, wird aus den Schwimmblasen vom Fingerfisch (Polynemus plebejus) bereitet. Hudsonsbay-Hausenblase bildet lange, schmale zungenformige Häute, oder bis 30 cm lange Beutel von 10 cm Durchmesser. Brasilianische Hausenblase (Cayenne-Hausenblase) wird von Pera und Maranham importirt. Deutsche Hausenblase ist die getrocknete Schleimhaut der Schwimmblase des Störs (Acipenser Sturio). — Als kunstliche Hausenblase kommen Schaf-, Ziegen- und andere Darme im Handel vor, welche sich beim Kochen mit Wasser nur zum Theil zu einer Gallerte lösen. Rohart (Frankreich) hat unter dem Namen „Ichthyocolle française“ ein Surrogat für Hausenblase (zum Klaren) in den Handel gebracht, welches aus Blutfibrin durch Behandlung mit Schwefelsaure und darauf folgende Aufquellung in verdünnter Natronlauge erhalten wird.

Verwendung. In erster Linie wird die Hausenblase (geschmack- und geruchlose Sorten) zum Klaren und Schönen in den Gahrungsgewerben (Bier, Wein, Essig, Liqueure) verwandt, in der Pharmacie zur Anfertigung des s.g. Englischen Pflasters, in der Küche zur Darstellung von Gelées. Mit Gummi verbunden gebraucht man die Hausenblase zum Steifen und Glänzen der Seide, zur Verfertigung künstlicher Glasperlen, als Bindemittel, zur Fabrikation von Oblaten und Glanzgaze u. s. w.

Rohstoff. Die Hausenblase (Ichtyocolla) d. h. die innere, fleischige und gefässreiche Haut der Schwimmblasen verschiedener Fische, hauptsächlich der Arten Acipenser, Polynemus, Silurus, Gadus, Pimeladus, Otholythus u. a. — Die im Winter gewonnenen und gesammelten Schwimmblasen mussen (unter Schnee) bis zum Sommer aufbewahrt werden.

Fabrikation. Dieselbe ist sehr einfach. Die der Länge nach aufgeschnittenen, von Blut und Muskelhaut befreiten Schwimmblasen werden in Wasser ausgewaschen, dann auf Bretter genagelt und der Sonne ausgesetzt; das innere Hautchen der Schwimmblase muss dabei nach aussen gekehrt sein. Da man das Trocknen an der Sonne für unabweislich nothwendig hält, so ist der Betrieb auf den Sommer beschrankt.

Aufsicht s. allgem. Th. des Abschn.

XVI. Kleinere Industrieen.

Oxalsäure.

Allgemeines. Geschichtliches und Wirthschaftliches. Der ausgedehnte Verbrauch der Oxalsäure in der Färberei, namentlich beim Färben mit Cochenille und zur Darstellung mancher Farbstoffe, vor allem des Corallin's und des Diphenylaminblau's hat die Oxalsäurefabrikation zur Grossindustrie gemacht. — Die Fabrikation ging von England aus, dort sind aber wahrscheinlich nur noch 2 Fabriken im Betriebe. In Deutschland giebt es 4 Fabriken (in Norwegen eine). Die Kunheim'sche Fabrik erzeugt jährlich etwa 200 t Oxalsäure und 30—40 t Kleesalz, die Firma Koepp & Cie. (Oestrich a./Rh.) etwa doppelt soviel. Eine Fabrik in Elberfeld und eine in Sachsen arbeiten im kleineren Massstabe. — Preis der Oxalsäure im Grosshandel (natürlich sehr schwankend) 0,76—1,20 ℳ für das kg.

Erzeugniss. Oxalsäure, in der Technik auch Zuckersäure genannt $(COOH)_2$, weisse Krystalle; es kommt mit wenig Kleesalz und Spuren von Schwefelsäure verunreinigt in den Handel.

Verwendung. Die Oxalsäure wird ausgedehnt in der Fabrikation vieler Theerfarbstoffe (Diphenylamin u. s. w.), ferner als Aetzbeize in der Kattundruckerei, in der Wollund Seidenfärberei und Wolldruckerei, zum Strohbleichen, in der Pharmacie u. s. w. verwandt.

Rohstoff. Hauptrohstoff. 1) Sägespähne, womöglich von weichen Hölzern (Tannen und Kiefern); harte Hölzer

liefern stark gefärbte Schmelzen und eine geringere Ausbeute. 2) Aetzkali, bezw. Aetznatron.

Hülfsrohstoff. Schwefelsäure (15—20° B.) und Aetzkalk.

Fabrikation. Uebersicht. Durch Erhitzung von Sägespähnen mit Aetzkali wird eine Schmelze dargestellt, welche vorherrschend Alkalioxalat enthält [$(COOK)_2$, H_2O]. Man laugt die Schmelze aus, lässt das Oxalat entweder zunächst als Alkalisalz auskrystallisiren und führt dieses dann durch Kochen mit Kalkmilch in Calciumoxalat über, oder man bildet unmittelbar das Calciumsalz. Das letztgenannte Verfahren ist wohl einfacher, erheischt aber mehr Brennmaterial und grössere Apparate und liefert ein mehr (von den Humuskörpern der Schmelze) gefärbtes Produkt. Es ist daher gar nicht im Gebrauch. — Das Calciumoxalat wird durch Schwefelsäure zersetzt $(COO)_2Ca + SO_2(OH)_2 = (COOH)_2 + SO_2.O_2Ca$, die Lösung vom Calciumsulfat durch Filtration u. s. w. getrennt und zum Krystallisationspunkte concentrirt. — Die alkalihaltigen Laugen gehen in den Betrieb zurück.

Nach Versuchen von Thorn erhält man beim Erhitzen in dicker Schicht mit Aetzkali allein eine höhere Ausbeute als wenn man Aetznatron allein oder Gemische beider verwendet, dann ist auch eine höhere Temperatur (240—250°), welche die Zerstörung eines Theils der färbenden Humuskörper gestattet und die Ausbeute erhöht, zulässig. Bei der Vornahme des Schmelzprocesses in dünner (1 cm dicker) Schicht ist die Ausbeute bei Verwendung eines Gemenges von 40 Th. Aetzkali und 60 Th. Aetznatron ebenso gross, als wenn man mit Aetzkali allein arbeitet, die dünnere Schichtung ermöglicht aber eine Erhöhung der Ausbeute um fast 20 Proc. Man trägt in diesem Falle die Sägespähne (50 Gwth. auf 100 Alkalihydroxyd, bestes Verhältniss) in eine Lauge von 42° B. so ein, dass sie die letztere vollkommen einsaugen. Die Masse bleibt dann schwammartig und die Luft kann in Folge dessen besser zutreten. Führt man letztere in erwärmtem Zustande zur Masse, so lässt sich die Zeit der Erhitzung verkürzen. — Dale hat vorgeschlagen, die Sägespähne vor der Verwendung mit einer heissen wässrigen Lösung von Alkalihydroxyd zu behandeln, da hierdurch die meisten fremden Substanzen aus der Cellulose vor dem Schmelzen beseitigt werden können.

Vorschläge, Oxalsäure auf anderm Wege darzustellen, haben keinen Eingang gefunden.

Ausführung. Der Schmelzprocess wird (in der Kunheim'schen Fabrik) auf gusseisernen Platten in 6—7 cm dicker Schicht vorgenommen. Man rührt fleissig, damit ein wirkliches Schmelzen nicht stattfinde und die Masse sich nachher leichter auslaugen lasse. Eine gute Schmelze ist curcumagelb, die Farbe kann jedoch bis ins grün-

[redacted]

liche spielen. Die Masse wird mit siedendem Wasser ausgelaugt und die Lauge auf 38° B. eingedampft, dann scheidet sich, falls auch Aetznatron zum Schmelzen verwandt wurde, beim Erkalten das Natriumsalz (es ist schwerer löslich als das Kaliumsalz) ab, man trennt es von der Lauge und reinigt es durch Waschen. Das Natriumoxalat wird nun in siedendem Wasser gelost und mehrere Stunden lang mit dunner Kalkmilch gekocht. Man zieht alsdann die Aetzlauge ab, wascht den Niederschlag mit heissem Wasser und zersetzt das Calciumoxalat in Breiform unter Umrühren und Erwarmen mit Schwefelsaure (auf 1 Mol. Oxalat 3 Mol. Schwefelsaure von 15–20° B.). Die Lösung wird vom Calciumsulfat getrennt und stark eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich die Oxalsäure (nebst Calciumsulfat) in langen Krystallen aus. Sie wird durch Krystallisation vom Calciumsulfat getrennt und gereinigt.

Wiedergewinnung der Aetzlaugen. Da die in den Laugen enthaltenen farbenden Stoffe durch blosses Gluhen der eingetrockneten Masse nicht zerstort werden, so dampft man die Laugen zunachst zur Trockne und calcinirt darauf die Masse in dunner Lage im Flammofen, bis eine daraus mit warmem Wasser erhaltene Laugenprobe nur noch schwach gefärbt ist. Die calcinirte Masse (ein Gemenge von Alkalicarbonat und -hydroxyd) ist wegen ihrer Porositat leicht auszulaugen. Die Lauge wird mit Kalk atzend gemacht, auf 40° B. concentrirt und gelangt dann wieder in den Rundgang.

Weinsäure.*)

Allgemeines. Die Fabrikation von Weinsäure gewinnt in demselben Maasse an Ausdehnung, als ihre Verwendung, namentlich in der Färberei und Druckerei zunimmt. Die Verarbeitung, welche sich bis vor nicht langer Zeit auf den rohen Weinstein beschränkte, hat sich demgemäss auch auf Weintrester, auf die Rückstände der Weinsteinraffinerien und namentlich auf Weinhefe erstreckt. Nach Seybel können bei einer jährlichen Produktion von 40 Millionen Eimer Most aus der Hefe (5 pCt. vom Wein) 6000 t Weinstein (daneben 30000 Eimer Branntwein) im Gesammtwerthe von 5 Mill. ℳ gewonnen werden. Die Menge der z. B. in Wurtemberg jahrlich erzeugten Hefe, die bis jetzt nur als Dungmittel Verwerthung findet, enthalt Weinsaure im Werthe von 51000 bis 84000 ℳ (Kurtz). — Ueber die Verarbeitbarkeit der Weinhefe und Trester äussert sich Holl (Worms) etwa folgendermassen: Die Weinhefe enthalt hauptsachlich Weinstein, Alkohol und atherisches Oel, deren Gewinnung aus der Hefe lohnend ist, wahrend der Ruckstand noch zur Herstellung von Drucker-

*) S. a. d. betreffenden Artikel in Hofmann's Ber. üb. d. Entw. d. chem. Industrie.

schwärze Verwendung finden kann. Im Durchschnitt enthalten 100 kg Hefe 10 kg Weinstein, 6–8 l Branntwein und etwa 50 g Weinöl, sog. Cognacol. Die jetzigen Methoden der Verarbeitung der Weinhefe sind unrationell; praktischer wurde es sein, dem beim Abdestilliren der flüchtigen Stoffe in dem Kessel verbleibenden Rückstande Salzsaure zuzusetzen, hierdurch die Loslichkeit des Weinsteins zu vergrössern, absitzen zu lassen, die Flüssigkeit vom Bodensatze zu trennen und ersteren mit Kalk zu neutralisiren, wobei sich das leicht weiter verarbeitbare Calciumtartrat abscheiden würde. Auch die Trester sind in derselben Weise zu behandeln.

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Weinsäure (CH.OH.COOH)$_2$, durchsichtige, farblose Krystalle. Sie ist häufig mit etwas Schwefelsäure, mit Spuren von Kalk, Blei und Eisen verunreinigt. „Präparirte Weinsäure“ ist die wenigstreine. Die grösste Menge von Weinsäure wird in den Zeugfärbereien und -Druckereien als Beize, namentlich beim Türkischroth-Druck verbraucht (und geht dabei verloren), ferner in der Pharmacie, zum Verschneiden des Weins u. s. w.

Nebenerzeugniss. Bei Verarbeitung von Hefe und Trestern Spiritus [derselbe ist (nach einer entfuselnden Rectifikation) in der Liqueurfabrikation sehr geschätzt], unter Umständen auch s. g. Önanthäther (Cognacol)*) und Rebschwarz (schwarzer, vorwiegend aus Kohlenstoff bestehender Farbstoff). — In neuerer Zeit soll man auch (nach einem patentirten Verfahren) das bislang verloren gegangene Kalium als Kaliumkarbonat wiedergewinnen.

Rohstoff. Roher Weinstein, Weinhefe, Weintrester (s. „Allgemeines“) und Rückstände von der Weinsteinraffinirung. *Roher Weinstein* besteht (vorherrschend) aus Monokaliumtartrat CH.OH.COOK.CH.OH.COOH mit Verunreinigungen von (20 Proc. und mehr) Calciumtartrat, Hefe, Holz und Farbstoff. Der Weinstein aus weissem Wein ist gelb gefärbt (blonder, weisser Weinstein), der aus rothem roth (rother Weinstein). — Die *Rückstände von der Weinsteinraffinirung* werden durch Eintrocknen der letzten Mutterlaugen gewonnen. [Bei der Darstellung von gereinigtem Weinstein, Weinsteinrahm (Tartarus depuratus), krystallisirt man den rohen Weinstein unter Zusatz von Kohle und Thon aus kochendem Wasser um.]

Fabrikation. Uebersicht. Enthält der Rohstoff noch Alkohol (Weintrester und Weinhefe), so wird dieser vorher abdestillirt, sind ihm unlösliche Stoffe beigemischt (fast stets), so beseitigt man diese zunächst durch Auslaugen,

*) Die Gewinnung des Cognacöls soll neuerdings aus geschäftlichen Gründen aufgegeben sein

Decantiren u. s. w. In allen Fällen bildet man also eine Lösung von Weinstein (Monokaliumtartrat). Aus der Monokaliumtartratlösung wird darauf durch Zusatz von Kreide (wo man es haben kann, verwendet man gebrannten Marmorkalk) zunächst die Hälfte der Weinsäure als Calciumtartrat gefällt: $2C_2H_2(OH)_2COOH.COOK + CO\,O_2\,Ca = C_2H_2(OH)_2(COO)_2Ca + C_2H_2(OH)_2(COOK)_2 + CO_2$ ... Wird Kalk angewandt wird, entweicht natürlich kein Kohlendioxyd; das in Lösung gebliebene neutrale Kaliumtartrat führt man alsdann durch Calciumchlorid ebenfalls in Calciumtartrat über und schlägt es dadurch nieder: $C_2H_2(OH)_2(COOK)_2 + CaCl_2 = C_2H_2(OH)_2(COO)_2Ca + 2KCl$. Das Calciumtartrat wird dann mit Schwefelsäure zersetzt: $2C_2H_2(OH)_2(COO)_2Ca + SO_2(OH)_2 = 2C_2H_2(OH)_2(COOH)_2 + SO_2O_2Ca$, die vom Calciumsulfat abgetrennte Weinsäurelösung wird durch Eindampfen zur Krystallisationsconcentration gebracht. Die abgeschiedene Säure krystallisirt man erforderlichentails um.

Ausfuhrung. *Bildung der Monokaliumtartratlösung.* a) Aus rohem Weinstein. 200 bis 300 kg roher Weinstein werden durch Wasserdampf in einem entsprechenden Bottich, der zu $^4/_5$ mit Wasser angefüllt und mit einem Rührwerke versehen ist, zum Sieden erhitzt und darauf mit Kreide bzgw. Kalk, im letzteren Falle in Gestalt einer Kalkmilch von 8—10° B. versetzt, bis blaues Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird. Man nimmt eine kleinere Menge Kreide oder Kalk als theoretisch erforderlich ist, weil der Weinstein kein reines Monokaliumtartrat darstellt und um eine Fallung von Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. zu verhindern; zu diesem Zwecke wird mitunter sogar Salzsaure zugesetzt, dann bildet sich gleich das zur weiteren Zerlegung erforderliche Calciumchlorid. Die Umsetzung wird allmahlich (innerhalb mehrerer Stunden) vollzogen; man erkennt das Ende derselben daran, dass Essigsaure in einer abfiltrirten Probe keinen Niederschlag (von Monokaliumtartrat) mehr giebt. Man lässt dann auf 50° abkühlen und führt die Flussigkeit durch ein Sieb, welches grobe Verunreinigungen zuruckhalt, in einen zweiten Bottich. Hier hat sich das Calciumtartrat nach 3—4 Stunden abgesetzt, die Lauge wird durch Abhebern entfernt und der Niederschlag einigemale mit kaltem Wasser ausgewaschen.

b) Aus Weinhefe. Die Hefe wird entweder gepresst oder ungepresst als sog. flussiges oder festes Gelager verarbeitet; in beiden Fallen destillirt man den vorhandenen Spiritus und Oenanthäther zunachst ab. Das stark gepresste sog. trockene Gelager (im Herbst und Winter verarbeitet) wird gemahlen. 100 kg der von Spiritus befreiten und wenn nöthig mit Wasser angerührten Hefe werden in einem 100—150 hl fassenden, mit Ruhrwerk versehenem Bottiche, der mit viel Wasser und 30 kg Salzsaure beschickt ist, durch Dampf bis nahe zum Sieden erhitzt; mitunter

arbeitet man auch in geschlossenen Gefässen unter Druck von 3—4 Atmosphären. Nach dem Absetzen hebert man die klare Flüssigkeit in einen zweiten Bottich ab und versetzt sie unter Umrühren mit Kreide. Sie wird darauf in einen dritten Bottich abgelassen, damit das gebildete Calciumtartrat sich dort absetze, man wascht dasselbe einigemale mit Wasser aus. Der schlammige Rückstand aus dem ersten Bottiche wird zur Gewinnung der noch darin enthaltenen Weinsäure ausgepresst, den Pressrückstand verarbeitet man durch Verkohlen auf Rebschwarz.

c) Die Verarbeitung von Weintrestern gleicht der der Weinhefe, ebenso d) die aus den Rückständen der Weinsteinraffination.

Verarbeitung des Calciumtartrats auf Weinsäure. Man nimmt zur Zersetzung etwas mehr Säure als theoretisch erforderlich ist, da Spuren von Calciumtartrat und Calciumsulfat die Krystallisation der Säure sehr stören und schöne Krystalle nur aus stark sauern Lösungen erhalten werden. — Der durch die Zersetzung gewonnene Brei wird unter Umrühren mit Dampf auf 75° erhitzt; sodann filtrirt man ab, wascht das Calciumsulfat aus und dampft in Bleipfannen mit indirectem Dampfe ein. Dabei muss die Temperatur möglichst niedrig (nicht über 75°) gehalten werden, weil sonst erhebliche Mengen von Weinsäure in die isomere Traubensäure und inactive Weinsäure, welche aus der Mutterlauge schlecht wiederzugewinnen sind, übergeführt werden. In einigen Fabriken soll man um diesen Verlusten vorzubeugen im Vacuum bei nur 50° concentriren. — Die auf 40° B. concentrirte Lauge leitet man zur Krystallisation in grosse Thonschalen, oder in mit Blei gefütterte Kästen. Die Krystalle werden in Centrifugen ausgeschleudert und wieder gelöst; die Lösung entfärbt man mit Knochenkohle, filtrirt sie, versetzt mit etwas Schwefelsäure und bringt sie durch Eindampfen wiederum zur Krystallisation. Die schön krystallisirte Säure wird ausgeschleudert, gesiebt und getrocknet; die für den pharmaceutischen Gebrauch bestimmte muss, um sie von Spuren von Blei und Schwefelsäure zu befreien, nochmals umkrystallisirt werden. — Die beim Sieben abfallende Säure wird auf Quetschmühlen gemahlen und kommt als „präparirte Säure" in den Handel.

Aufsicht. Rohstoff. Zur Bestimmung des Gehaltes des Rohweinsteins an Monokaliumtartrat wird die Auflösung desselben mit Normalnatronlauge titrirt.

Betrieb s. „Fabrikation".

Benzoësäure.

Allgemeines. Die Benzoësäure wird im Grossen nur aus Hippursäure (d. h. dem Harn pflanzenfressender Thiere) und aus Benzylchlorid (in Frankreich) fabricirt. Die Darstellung aus Naphtalin: Ueberführung des Naphtalins in Phtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ und erhitzen der letzteren mit Kalk bei 330—350° macht sich nicht bezahlt. Die Verarbeitung von Benzoëharz kommt für den Grossbetrieb nicht

in Frage. – **Statistisches.** In der Fabrik von **Kaufmann** i
nigsberg werden aus 1750 t Jauche von Pferden und Rinder
etwa 50 t Salzsäure jährlich 3,5 t reine Benzoësäure gewonne

Erzeugniss. Haupterzeugniss. Benzoësaure, C_6H_5 C
glänzende, weisse, lange, sehr dunne Nadeln und Blät
Schmp 120°, Sdp. 250°. Sie wird in der Fabrikation der Thee
stoffe verwandt. — **Nebenerzeugniss** verschieden je nach de
gewandten Rohstoffe.

Rohstoff. Harn von pflanzenfressenden Thieren und
säure, oder Benzylchlorid (S. 540) und Salpetersaure.

Fabrikation. *Verarbeitung von Harn.* Bei dieser wi
Harn eingedampft und dann mit concentrirter Salzsaure ge
Dabei findet unter Wasseraufnahme eine Spaltung der Hippur
des Harns in Benzoësaure, welche sich abscheidet und in salz
Amidoessigsäure (salzsaures Glycocoll), welches gelöst bleibt,
$CH_2.COOH.NH.CO.C_6H_5$ (Hippursaure) + H_2O + H
$CH_2.COOH.NH_2.HCl$ (salzsaures Glycocoll) + C_6H_5COOH
zoësäure).

Verarbeitung von Benzylchlorid. In grossen Glasb
mit Rückflusskühleinrichtung, welche in einem Chlorcalciu
stehen, werden 1 Th. Benzylchlorid mit 3 Th. Salpetersaure (3
etwa 2 Tage lang (bis das Benzylchlorid verschwunden ist) ge
Ein Theil der Benzoësaure scheidet sich dabei (geschmolzen)
der übrige krystallisirt beim Erkalten. Zur Reinigung führt
die Saure in das Kalksalz über, kocht dieses mit Thierkohle,
stallisirt es mehrmal um und scheidet die Saure mit Salzsau

Register.*)

(Beide Bände umfassend.)

*) Allg. bedeutet Allgemeines, Eigsch. Eigenschaften, Fabr. Fabrikation, Prüf. Prüfung u. s. w.

iste chemisch-technischer Bezeichnungen.*)

*) Die Liste beschränkt sich auf die in diesem Buche vorkommenden Bezeichnungen.

[redacted]

Le Le

Berichtigungen.

Band I.

Seite 26. In der Tabelle muss es statt Holz 65,25 Proc. Wa[sser]stoff heissen: 5,25 Proc. Wasserstoff.

- 30. Die Zusammensetzung der Generatorgase ist nicht [rich]tig angegeben, dieselben bestehen vielmehr an … aus Volproc. 62,37 Stickstoff, 5,42 Kohlendioxyd, 2[…] Kohlenoxyd, 6,58 Wasserstoff und Kohlenwasserst[off], 3,37 Wasser. Die Angabe, dass die Erzeugung [der] Gase in Eisencylindern geschehe, ist dahin zu be[rich]tigen, dass man die Generatoren in neuerer Zeit [all]gemein aus feuerfesten Steinen aufführt.

- 57 Zeile 4 v. oben lies statt 27 Mal so gross: 27 Mal gena[u …]

- 77 Zeile 13 v. unten muss es statt nebenstehend hei[ssen:] umstehend.

77 Zeile 19 v. oben muss es statt Blancfix heissen: Blanc [fixe].

- 105 in der Tabelle muss es statt 100 kg heissen: 1000 k[g].

- 146 Zeile 3 v. oben muss es statt oft Gold, Platin, se[lten] Silber, Kupfer, Wismuth heissen: oft Gold, Pl[atin], Wismuth; selten Silber, Kupfer.

- 189 Zeile 7 v. oben muss es statt Fig. 31 heissen: Fig […]

- 208 unterste Reihe muss es statt die pulverige heissen [:] in pulveriger.

- 261. Das Neusilber wird nicht im heissen, sondern im ka[lten] Zustande ausgewalzt und gezogen. Es ist je[doch] nöthig, die Bleche während des Walzens zeitw[eise] auszuglühen, worauf nach dem Wiedererkalten [das] Walzen fortgesetzt wird. Man ist ferner von der [ge]meinsamen Reduction der Oxyde wohl allgemein [ab]gekommen, schmilzt vielmehr zunächst das Kupfer [in] Graphittiegeln ein, setzt sodann das Nickel in Wü[rfel]gestalt zu, schmilzt bis zur völligen Auflösung [der]selben im Kupfer, lässt die Temperatur etwas zur[ück]gehen und setzt dann das Zink in angewärmten Stüc[ken] zu, die nun mittelst einer Zange besonders unter [den] Metallspiegel läuft. Bei Herstellung der Manganl[egie]rungen ist die gemeinsame Reduction der Oxyde [hin]gegen unbedingt nöthig; das Walzen derselben er[folgt] ganz wie dasjenige des Neusilbers.

[redacted]

Seite 314 Spalte 6 v. links in der Tabelle lies statt Natriumsulfit: Natriumsulfid.
- 415 Zeile 21 v. oben lies statt Calciumsulfid: Calciumsulfit.
- 444 Das specifische Gewicht des Vitriolöls beträgt nicht 79—80° B., sondern 68—69, selten 70° B.

Band II.

Seite 16 Zeile 13 v. unten lies statt 2 HCe: 2 HCl.
- 24 - 23 v. oben muss Deckel am Anfange der Zeile stehen.
- 33 - 5 v. oben lies statt Fig. 3: Fig. 10.
- 37 - 6 v. oben lies statt i): l).
- 41 - 22 v. oben fehlt der Klammerschluss hinter Gussspiegelfabrikation.
- 110 - 18 v. unten Erzeugniss muss halbfett gedruckt sein.
- 122 - 24 v. oben muss das Wort *Blutlaugensalz* fortfallen.
- 184 - 13 v. oben lies statt Melange: Melanyl.
- 193 - 8 v. oben lies statt Toilett-: Toilette-.
- 233 - 18 v. unten lies statt durch ein centrales Rohr eingeführt wird: von oben auf die Wassertrommel fliesst.
- 281 - 6 v. oben lies statt Saft: Brei.
- 339 - 22 v. unten lies statt Essigkrahns: Essigkahms.
- 354 - 1 v. oben lies statt Standen: Stauden.
- 364 - 22 v. unten muss s. g. fort.
- 373 - 12 v. unten lies statt Weicht: Weich-.
- 379 - 26 v. oben lies statt 4as: das.
- 379 - 27 v. oben lies statt Gwth.: Volth.
- 384 - 14 v. oben lies statt bei (: (bei.
- 390 - 4 v. unten lies statt C_2H_4: C_2H_2.
- 436 - 3 v. oben lies statt den: das.

Verlag von **Robert Oppenheim** in Berlin

Airy, George Biddell. Ueber den Magnetismus. Autorisirte deutsche ... Mit 74 Holzstichen. 8. VI u. 166 Seiten. 1873. Preis M. 2,75.

Anleitung zu wissenschaftlichen Beobachtungen auf Reisen. Mit besonderer ... die Bedürfnisse der Kaiserlichen Marine. Verfasst von P. Ascherson, ... Förster, K. Friedel, G. Fritsch, A. Gerstäcker, A. Griesebach, A. ... Hartlaub, R. Hartmann, H. Kiepert, W. Koner, E. von Martens, A. ... G. Neumayer, A. Oppenheim, A. Orth, C. A. F. Peters, F. v. Richthofen, ... furth, K. v. Seebach, H. Steinthal, F. Tietjen, R. Virchow, F. ... gegeben von Dr. G. Neumayer, Hydrograph der Kaiserlichen Admiralität ... stichen und drei lithograph. Tafeln. gr. 8. VIII und 690 Seiten. 1875. Preis ... fein geb. M. 20,00.

Bode, Fr. Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation ... 131 Seiten. 1872. Preis M. 2,50.

Ehrenberg, C. G. Gedächtnissrede auf Alexander v. Humboldt. ... 46 Seiten. 1870. Preis M. 1,00.

Faraday, Michael. Naturgeschichte einer Kerze. Mit 35 Holzstichen ... 150 Seiten. 1871. cart. Preis M. 2,40.

— Die verschiedenen Kräfte der Materie. Mit 54 Holzschnitten. 16. 150 ... Preis M. 2,00.

Maedler, J. H. von. Reden und Abhandlungen über Gegenstände der Hi... gr. 8. VIII und 527 Seiten. 1870. Preis M. 8,00.

Newton, Sir Isaac. Mathematische Principien der Naturlehre. Mit ... und Erläuterungen herausgegeben von J. Ph. Wolfers. Mit 235 Holz... VIII u. 668 Seiten. 1872. Preis M. 12,00.

Pinner, A. Repetitorium der organischen Chemie. Mit besonderer Rü... Studirenden der Medicin und Pharmacie bearbeitet. 8. 3. Aufl. VIII u. 3... Preis M. 6,50.

— Einleitung in die anorganische Chemie. 8. 2. Auflage. 50 Seiten. 1876. ...

— Repetitorium der anorganischen Chemie. Mit besonderer Rücksicht auf ... der Medicin und Pharmacie. Mit 28 Holzschnitten. 3. Auflage. 8. XII ... 1875. Preis M. 8,00.

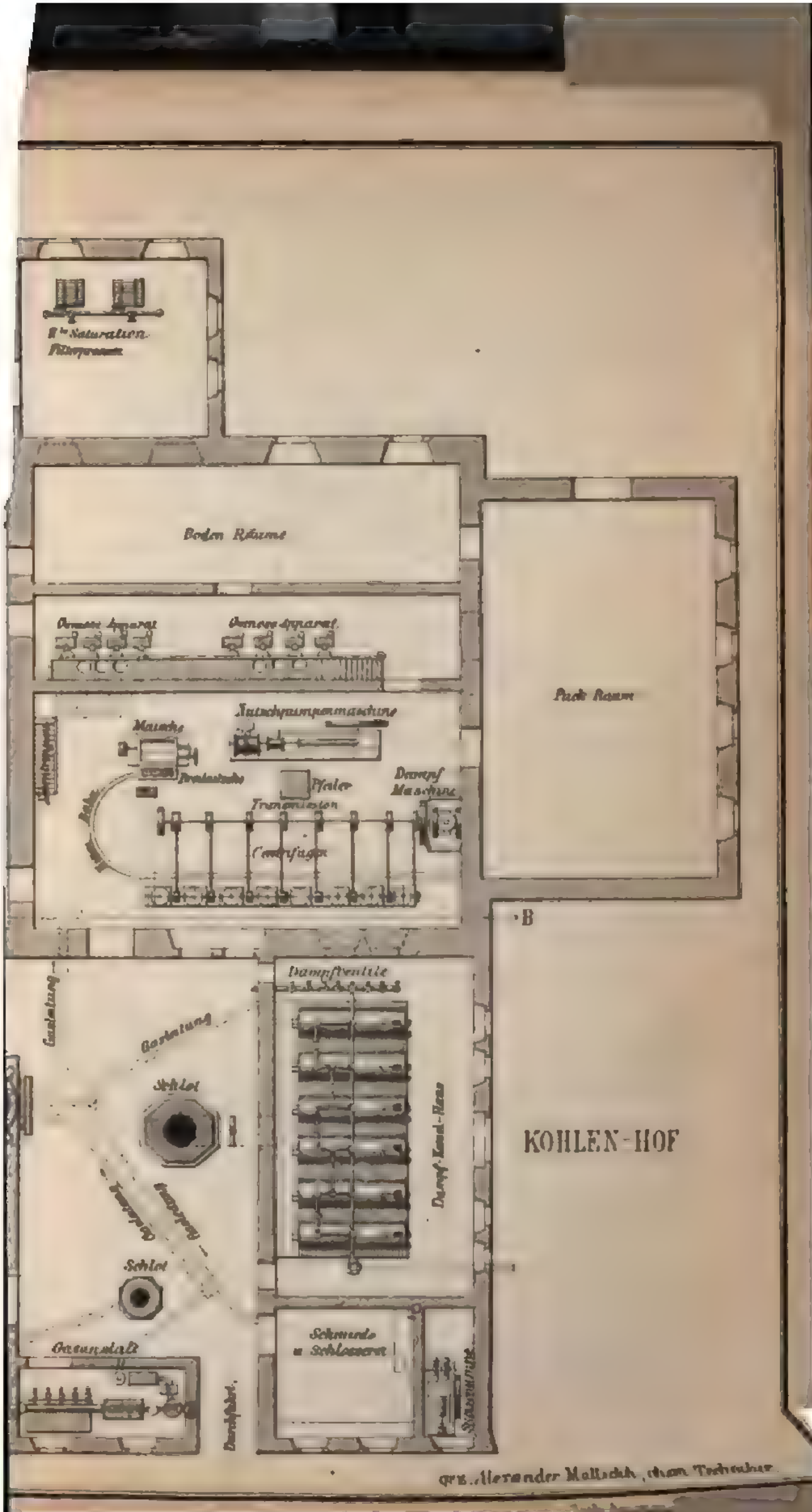
Rückblick auf die Fortschritte der chemischen Grossindustrie im Jahre 1876. ... Post und Dr. Jos. Landgraf. Einzelabdruck aus der Zeitschrift für ... Grossgewerbe. 8. 40 Seiten. Preis M. 0,75.

Rückblick auf die Fortschritte der chemischen Grossindustrie sowie auf d... Arbeiterfrage, Fabrikgesetzgebung und Gewerbegesundheitspflege im Jahre 1... von den Berichterstattern und dem Herausgeber der Zeitschrift für das che... gewerbe. Einzelabdruck aus der Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe ... Preis M. 1,20.

Schützenberger, P. Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihre... in der Färberei und Druckerei. Zwei Bände gr. 8. 513 Seiten u. 624 Seiten ... schnitten, 1 Kupfertafel und 73 Zeugproben auf 21 Mustertafeln. 1868–70. P... auch in 10 Lieferungen zu je M. 2,00.

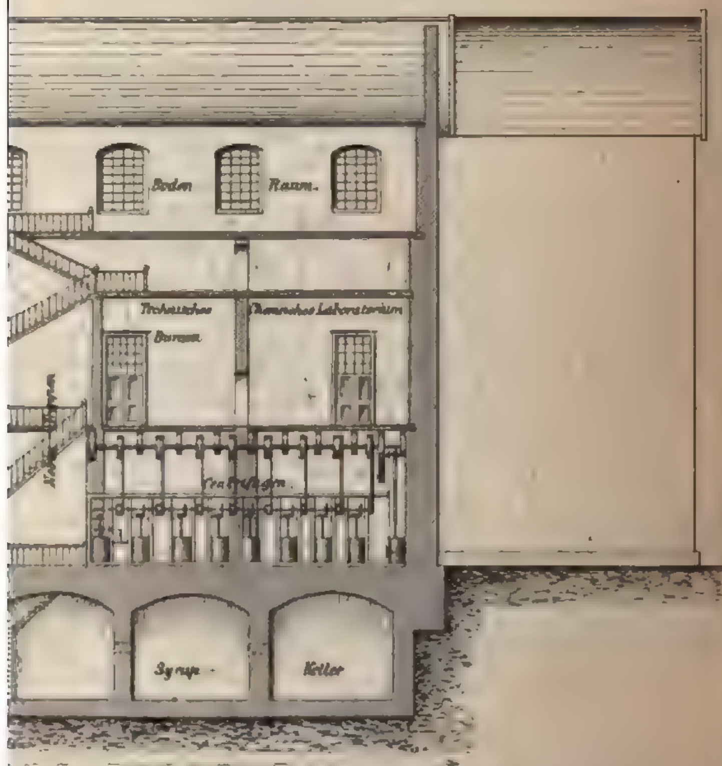
Scrope, G. Poulett. Die Bildung der vulkanischen Kegel und Krate... von C. B. Griesbach. Mit Holzstichen. gr. 8. XII und 62 Seiten. 1872. ...

— Ueber Vulkane. Der Charakter ihrer Phänomene, ihre Rolle in dem Bau u... sammensetzung der Erdoberfläche und ihre Beziehung zu den Kräften des I... einem beschreibenden Verzeichnisse aller bekannten Vulkane und vulkanisch... Uebersetzt von G. A. v. Klöden. Mit 65 Holzstichen und einer lithogr. K... XXX und 473 Seiten. 1872. Preis M. 9,00.



Boden Räume
Pack Raum
Dampf Maschine
Transmission
Centrifugen
Dampfventile
Schlot
Schlot
KOHLEN-HOF
•B





gez. Alexander Mallickh, chem. Techniker.



